

玉米芯活性炭改性及其对 CO₂ 吸附性能

杜涛, 房鑫, 刘丽影, 张胜东

(东北大学 国家环境保护生态工业重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 研究了提高玉米芯活性炭对 CO₂ 气体吸附性能的方法和途径, 对自制的玉米芯活性炭进行了氧化改性和还原改性. 改性后 C 元素质量分数都减少了 10% 左右. 经硝酸和硝酸盐氧化改性后其表面含氧官能团明显增多; 经碳酸盐碱性还原改性后引入了 CO₃²⁻ 根; 经氨水碱性还原改性后引入了大量氨基基团, 表明成功地对制备的玉米芯活性炭进行了氧化和还原改性. 其中, 利用 Ca(NO₃)₂ 改性后样品对 CO₂ 的吸附量比改性前提高了 21.2%; 经过 Na₂CO₃ 改性后样品对 CO₂ 的吸附量提高了 28.5%. 因此, 制备的玉米芯活性炭经过 Na₂CO₃ 改性后更有利于其应用于 CO₂ 吸附分离.

关 键 词: 玉米芯活性炭; 氧化改性; 还原改性; CO₂; 吸附性能

中图分类号: TB 322

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2015)09-1288-05

Modification of Corncob Activated Carbon and Adsorption Properties of CO₂

DU Tao, FANG Xin, LIU Li-ying, ZHANG Sheng-dong

(State Environmental Protection Key Laboratory of Eco-Industry, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: LIU Li-ying, E-mail: liuly@smm.neu.edu.cn)

Abstract: The method to improving the adsorption properties of CO₂ of as-synthesized corncob activated carbon was investigated. The oxidative modification and reductive modification were carried out. The results showed the content of carbon (C) reduces by approximate 10% during the process. The samples modified by nitric acid and nitrates obtained more oxygenic functional groups on the surfaces. Those treated with carbonates acquired additional CO₃²⁻ as well. Those improved via ammonia introduced a mass of amidogens. To sum up, oxidative and reductive modifications are well applied to the synthetic activated carbons. In particular, the CO₂ adsorbing capacities of samples modified with Ca(NO₃)₂ and Na₂CO₃, compared with that of the raw activated carbon, increase by 21.2% and 28.5%, respectively. Therefore, the reductive modification with carbonates such as Na₂CO₃ performs better in improving the CO₂ adsorption capacities of the as-synthesized corncob activated carbon.

Key words: corncob activated carbon; oxidative modification; reductive modification; CO₂; adsorption properties

工业革命以来,大量燃烧煤炭、石油等化石燃料排放出大量二氧化碳等气体,造成大气中的温室气体浓度逐年增加,严重破坏了生态环境,危害着人类的生存和发展^[1]. 吸附法因其工艺简单、原料适应性广、能耗低、设备简单等优点,广泛应用于温室气体回收^[2-5]. 其中,活性炭价格低廉、孔隙发达、CO₂ 气体吸附选择性好,成为国内外研

究人员重点研究的吸附剂之一. 改革开放以来,我国在经济发展方面取得显著成效,但同时也出现了碳排放增加等问题^[6]. 同时,我国是农业大国,每年副产大约 2 000 万 t 玉米芯,然而资源化利用的整体水平较低. 目前,尚未见到以提高玉米芯活性炭 CO₂ 气体吸附性能为目的的针对性研究.

本文以自制的玉米芯活性炭为原料,对其进

行氧化改性和还原改性,研究不同改性剂对玉米芯活性炭 CO₂ 吸附性能的影响,以探究提高玉米芯活性炭 CO₂ 吸附性能的方法和途径。

1 实验材料和实验方法

1.1 实验原料

本文活性炭的制备原料为我国河南弘展农业科技有限公司提供的弘玉9号玉米的玉米芯,采用 KOH 活化法制备玉米芯活性炭(样品编号:AC),工艺条件为:碳化温度,450 ℃;碳化时间,4 h;KOH 溶液浓度,1 mol/L;活化温度,800 ℃。该活性炭整体呈蜂巢状,有不规则的孔隙(见图1),比表面积为 653.2 m²/g,含有丰富的羧基等含氧官能团和氨基等含氮官能团,并具有发达的孔隙结构。常压 30 ℃ 条件下,该玉米芯活性炭对 CO₂ 的吸附量为 1.649 mmol/g,且对 CO₂ 气体的吸附速率明显大于对 N₂ 的吸附速率,其 CO₂/N₂ 吸附选择性较高,已经初步具备捕集分离 CO₂ 气体的能力^[7]。

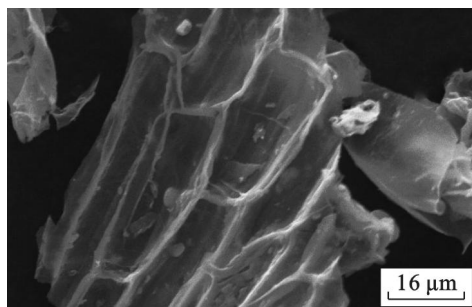


图1 玉米芯活性炭扫描电镜图

Fig. 1 SEM image of corncob activated carbon

1.2 改性方法

氧化改性是利用氧化剂在适当的温度下对活性炭表面的官能团进行氧化处理,从而提高表面含氧酸性基团的含量^[8-11],增强表面极性。本文采用 NaNO₃, Mg(NO₃)₂, Ca(NO₃)₂, HNO₃ 等4种氧化剂对制备的玉米芯活性炭进行改性:采用不同种类的氧化剂,分别配制成 2 mol/L 的氧化剂溶液;将玉米芯活性炭用去离子水洗净,置于干燥箱中 120 ℃ 下干燥 24 h;分别称取 1 g 玉米芯活性炭浸渍于 10 mL 上述氧化剂溶液中,室温下搅拌 3 h,转速为 100 r/min;将浸渍过的玉米芯活性炭分别过滤,并置于管式炉中,以 N₂ 为保护气由室温升温至 800 ℃,并恒温 2 h;将改性后的玉米芯活性炭用去离子水反复洗涤至接近中性,过滤并在干燥箱内 120 ℃ 下干燥 12 h。

碱性还原改性是通过还原剂在适当的温度下对活性炭表面官能团进行改性,从而提高碱性基团的比含量,增强表面的非极性,这种活性炭对非极性物质具有更强的吸附性能。本文采用 Na₂CO₃, K₂CO₃, NH₃·H₂O 等对玉米芯活性炭进行碱性还原改性:采用不同种类的还原剂,分别配制成 1 mol/L 的碱性还原剂溶液;将玉米芯活性炭用去离子水洗净,置于干燥箱中 120 ℃ 下干燥 24 h;分别称取 1 g 玉米芯活性炭浸渍于 10 mL 上述碱性还原剂溶液中,室温下搅拌 3 h,转速为 100 r/min;将浸渍过的玉米芯活性炭分别过滤,并置于管式炉中,以 N₂ 为保护气由室温升温至 600 ℃,并恒温 2 h;将改性后的玉米芯活性炭用去离子水反复洗涤至接近中性,过滤;将样品再次置于管式炉中,以 N₂ 为保护气由室温升温至 400 ℃ 活化,并恒温 2 h。

改性后的样品取出,分别编号为 AC - NaNO₃, AC - Mg(NO₃)₂, AC - Ca(NO₃)₂, AC - HNO₃, AC - Na₂CO₃, AC - K₂CO₃, AC - NH₃·H₂O,通过红外光谱、X 射线荧光分析(XRF)、CO₂ 气体等温吸附线等方法表征活化改性后玉米芯活性炭的性能。

1.3 材料表征

本文采用岛津 SSX-550 型扫描电子显微镜(SEM)观测样品形貌,操作电压为 15 kV,放大倍数为 0~1 000。实验前活性炭样品在 120 ℃ 下隔夜干燥,并充分研磨。

利用 6 kW 的 A8 Advance X 射线荧光光谱分析仪对改性后的玉米芯活性炭进行定量分析,通过分析 C, Na, Ca, K, Mg 5 种元素在玉米芯活性炭改性过程中的变化,对比研究确定玉米芯活性炭的改性效果。

通过安捷伦科技有限公司 Cary 660 系列傅立叶变换红外光谱仪测定玉米芯活性炭的碳骨架结构振动,根据红外图谱吸收峰的对比变化分析玉米芯活性炭中有机官能团的变化。

采用 NETZSCH 生产的 STA409PC 型热重分析仪测量样品在常压下对高纯 CO₂ 的吸附量得到其等温吸附线,实验在氮气气氛下进行,以排除实验过程中空气、水分等环境的影响。吸附量的计算公式为

$$\text{CO}_2 \text{ 吸附量} = \frac{M(\text{平衡}, \%) - M(\text{min}, \%)}{M(\text{min}, \%)} \times \frac{1}{44(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})} \times 1000.$$

2 结果与讨论

2.1 X 射线荧光(XRF)分析

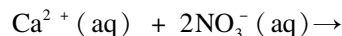
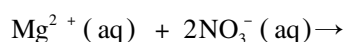
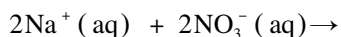
对改性前后的样品进行 XRF 分析,测试结果如表 1 所示.

表 1 样品元素成分表(质量分数)
Table 1 Elemental compositions of samples %

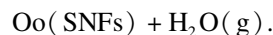
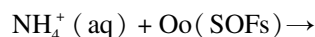
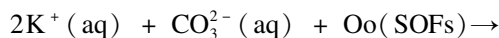
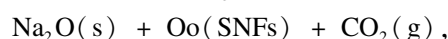
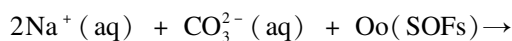
样品名称	C	Na	Ca	Mg	K
AC	81.5	—	—	—	—
AC - NaNO ₃	70.7	2.00	—	—	—
AC - Mg(NO ₃) ₂	73.8	—	—	2.29	—
AC - Ca(NO ₃) ₂	64.8	—	6.04	—	—
AC - HNO ₃	71.2	—	—	—	—
AC - Na ₂ CO ₃	77.7	2.77	—	—	—
AC - K ₂ CO ₃	80.3	—	—	—	2.02
AC - NH ₃ ·H ₂ O	79.4	—	—	—	—

从表 1 可以看出,制备的玉米芯活性炭中的 C 元素占到 81.5%,剩下的 18.5% 主要为 H、O、N 元素.

在氧化改性的样品中,金属硝酸盐氧化改性后的样品中 C 元素质量分数均下降了 10% 左右,这是由于浸渍过程中金属元素附着渗透到了玉米芯活性炭上,导致 C 元素的相对含量下降. NaNO₃ 和 Mg(NO₃)₂ 改性后,Na 元素和 Mg 元素的质量分数都增加到 2% 左右,而经 Ca(NO₃)₂ 改性后其中的 Ca 元素质量分数增加到 6.04%. 一方面是因为 Ca 元素的相对原子质量(40)比 Na(23),Mg(24)大;另一方面也是反映出 Ca(NO₃)₂ 的氧化改性效果比其他两种硝酸盐强. 玉米芯活性炭经过金属硝酸盐氧化后,附着渗透的金属硝酸盐会在高温煅烧的过程中改性活性炭,并生成部分金属氧化物,从而改变活性炭中各元素的比重,也会起到提升 CO₂ 气体吸附性能的作用. 玉米芯活性炭经 HNO₃ 改性后,C 元素质量分数也下降了 10% 左右,同时也必然伴随着其他元素含量的上升,考虑到 HNO₃ 的强氧化性,经过 HNO₃ 氧化的活性炭中含量上升的应为 O 元素. 研究推测上述氧化剂氧化改性玉米芯活性炭过程中的化学式为



在还原改性获得的样品中,Na₂CO₃,K₂CO₃ 改性后的玉米芯活性炭 C 元素质量分数下降了 2.5% 左右,这是由于金属碳酸盐的浸渍是金属元素渗透到活性炭的内部,改变了 C 元素的比例. 经 Na₂CO₃ 改性后,Na 元素质量分数增加到 3% 左右,经 K₂CO₃ 改性后 K 元素增加到 2%,这是因为 Na⁺ 离子更容易附着在活性炭的碳结构中,而 K⁺ 离子相对较弱. 经 Na₂CO₃,K₂CO₃ 改性后,部分碳酸盐附着在活性炭内,高温煅烧后碳酸盐变成金属氧化物,能够使样品的 CO₂ 气体吸附选择性增强. 经 NH₃·H₂O 改性后,样品 C 元素质量分数下降超过 2%,考虑到 NH₃·H₂O 具有强还原性且含有 N-H,N-H₂ 基团,经过 NH₃·H₂O 还原改性的玉米芯活性炭中 N 元素的含量有所上升. 推测上述改性剂还原改性玉米芯活性炭过程中的化学式为



2.2 红外光谱(IR)分析

图 2 为玉米芯活性炭及改性后样品的红外光谱对比. 由图 2a 可知,玉米芯活性炭在 3 448,2 931,2 364,1 650,1 542,1 037 cm⁻¹ 有明显的吸收峰,分别对应于羟基中的 O-H 键、甲基或者甲基基团中 C-H 键、C≡C 键、C≡N、累计双键、C=O 键、C=C 键、C-O 单键和 C-O-C 醚键等,说明样品拥有丰富的有机官能团.

经 NaNO₃ 改性(图 2b)和 Mg(NO₃)₂ 改性(图 2c)的玉米芯活性炭的红外图谱相似,可见 NaNO₃ 和 Mg(NO₃)₂ 的氧化改性效果相近,都使玉米芯活性炭的含氧官能团增多,同时改性过程中高温热解导致甲基或者甲基基团减少.

经过硝酸钙改性后(图 2d)与经 NaNO₃,Mg(NO₃)₂ 改性的玉米芯活性炭的红外图谱有明显不同,尤其是在 2 364,1 643,1 531,1 037 cm⁻¹ 等处吸收峰明显增强,表明 Ca(NO₃)₂ 的氧化改性比 NaNO₃ 和 Mg(NO₃)₂ 的氧化改性效果强,使玉米芯活性炭的含氧活性官能团(如羧基 COOH、羟基 OH 等)增多. 经过 HNO₃ 氧化改性

后的活性炭红外图谱(图 2e)与经过 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 氧化改性后的相似,这体现了 HNO_3 的强氧化性。

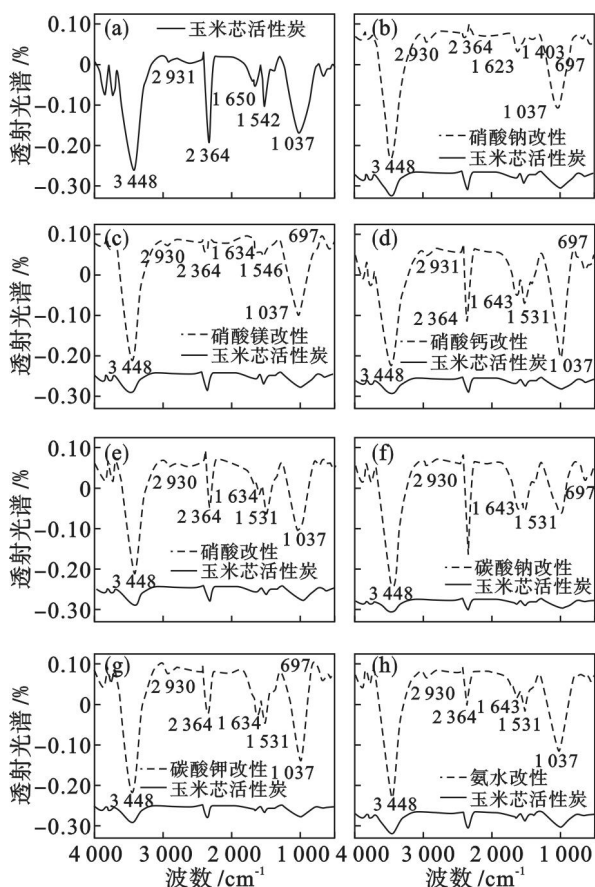


图2 玉米芯活性炭及改性后样品的红外光谱

Fig. 2 Infrared spectra of corn cob activated carbon and samples after modification

经 Na_2CO_3 改性(图 2f)与经 K_2CO_3 改性(图 2g)后的玉米芯活性炭的红外图谱相似,改性机理相近:都引入了自由羟基、羧基、苯酚或者醇类化合物等含有 O—H 键的含氧基团;引入 CO_3^{2-} 的一部分使 C=O 键增多,另一部分附着在活性炭上。

经 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 改性后(图 2h)的玉米芯活性炭与经过 K_2CO_3 , Na_2CO_3 改性后的不同:在经过 K_2CO_3 , Na_2CO_3 改性的样品在 1643 cm^{-1} 吸收峰强度更强;经过 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 改性后的样品在 1531 cm^{-1} 吸收峰强度更强,原因是经过 K_2CO_3 , Na_2CO_3 改性使活性炭引入了大量 CO_3^{2-} 根,造成 C=O 键增多;而经过 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 改性使活性炭引入了大量的 N—H 键、N—H₂ 键等氨基基团。

2.3 CO₂ 吸附性能研究

图 3 为改性前后样品在常压、35 °C 温度下的 CO₂ 气体吸附曲线。

由图 3 按照吸附量的计算公式(见 1.3 节)分别计算玉米芯活性炭及 NaNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$,

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, HNO_3 改性的玉米芯活性炭对 CO₂ 气体的吸附量分别为 1.590, 1.136, 1.788, 1.927, 0.904 mmol/g; Na_2CO_3 , K_2CO_3 及 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 改性的玉米芯活性炭对 CO₂ 气体的吸附量分别为 2.043, 1.829, 1.788 mmol/g。

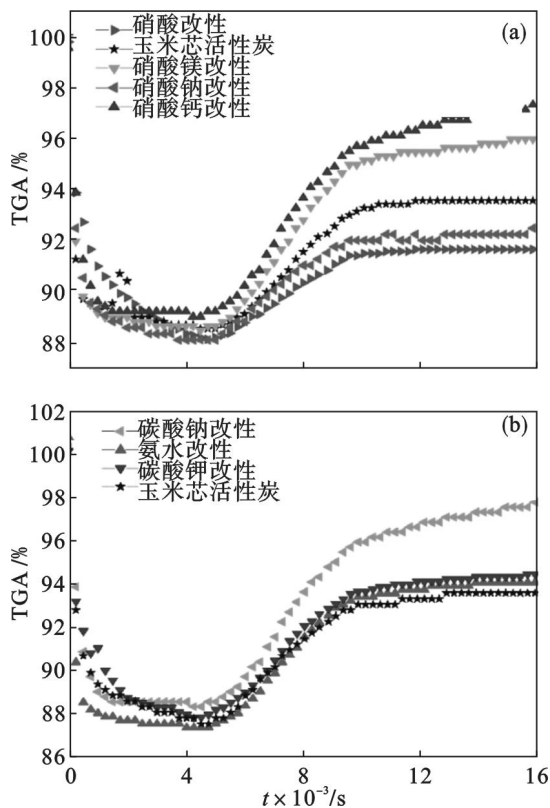


图3 常压 35 °C 条件下样品的 CO₂ 气体吸附曲线
Fig. 3 CO₂ adsorption properties curves at 35 °C under atmospheric conditions

- (a) 氧化改性后活性炭吸附性能;
(b) 还原改性后活性炭吸附性能。

可以看出:与玉米芯活性炭相比,经过 NaNO_3 , HNO_3 改性的玉米芯活性炭 CO₂ 的吸附量分别下降了 28.6%, 43.1%, 这是因为 NaNO_3 和 HNO_3 具有强氧化性,在引入 O—H, C=O, C—O, C—O—C 等含氧基团的同时也侵蚀活性炭的表面,使活性炭的孔隙受到破坏、比表面积减小。经过 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 改性的玉米芯活性炭对 CO₂ 的吸附量分别增加 12.5%, 21.2%。这是因为 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 改性过程中不仅引入了 O—H, C=O, C—O, C—O—C 等含氧基团,还引入了对 CO₂ 气体有强烈吸附性的 MgO, CaO, 使该吸附过程既包括物理吸附又包括化学吸附。而经 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 改性的活性炭在吸附过程中生成的 CaCO_3 不易导致活性炭表面孔隙的阻塞,CO₂ 分子向玉米芯活性炭内部扩散相对容易,因此其气体吸附性能优于经 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 改性的活性炭。

此外,与玉米芯活性炭相比,经过 Na_2CO_3 , K_2CO_3 改性玉米芯活性炭对 CO_2 气体的吸附量比改性前都有所提高.一方面说明引入的 Na^+ 离子和 K^+ 离子在活性炭表面离散分布,提高了 CO_2 吸附性能;另一方面说明一部分引入的 CO_3^{2-} 根高温分解形成附着在活性炭表面碳基团,提供了更多的碳结构孔隙.经过 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 改性玉米芯活性炭对 CO_2 气体的吸附量也增长了 12.5%,原因在于在玉米芯活性炭的表面引入了大量的 $\text{N}-\text{H}$ 键、 $\text{N}-\text{H}_2$ 键等氨基基团,这些氨基基团更容易和 CO_2 等非极性气体分子结合.

综上,玉米芯活性炭经过 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 改性后对 CO_2 的吸附量明显增大,而经过 NaNO_3 , HNO_3 改性后对 CO_2 的吸附量有所减小;经过 Na_2CO_3 , K_2CO_3 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 改性后对 CO_2 的吸附量有所增大,其中 Na_2CO_3 改性的活性炭对 CO_2 的吸附量增长最多,达到 2.043 mmol/g,较改性前提高了 28.5%.这表明玉米芯活性炭经 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, Na_2CO_3 , K_2CO_3 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 改性后均有利于其应用于 CO_2 吸附分离,相比之下经 Na_2CO_3 改性后材料具有最大的 CO_2 吸附量.

3 结 论

1) 玉米芯活性炭经过氧化和还原改性后 C 元素质量分数都减少了 10% 左右,且经硝酸盐和碳酸盐改性后金属元素质量分数增加了 2% ~ 3%.

2) 玉米芯活性炭经过硝酸和硝酸盐氧化改性后,其表面含氧官能团明显增多;经过碳酸盐碱性还原改性后引入了 CO_3^{2-} 根;经过氨水碱性还原改性后引入了大量的氨基官能团.

3) 玉米芯活性炭经过 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 的氧化改性对 CO_2 的吸附量增多,其中经过 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 的氧化改性后对 CO_2 的吸附量提高最多,为 1.927 mmol/g,比改性前提高了 21.2%;经过 Na_2CO_3 , K_2CO_3 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 碱性还原改性的玉米芯活性炭对 CO_2 的吸附量比改性前明显增加,且 Na_2CO_3 改性的样品对 CO_2 的吸附量提高最多,提高了约 28.5%.故玉米芯活性炭经过 Na_2CO_3 改性后可应用于工业废气中 CO_2 的捕集.

参考文献:

- [1] Pevida C, Plaza M G, Arias B, et al. Surface modification of activated carbons for CO_2 capture [J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(22): 7165 - 7172.
- [2] Meng L Y, Park S J. MgO-templated porous carbons-based CO_2 adsorbents produced by KOH activation [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 137(1): 91 - 96.
- [3] Celzard A, Mareche J F, Furdin G, et al. Preparation and catalytic activity of active carbon-supported Mo_2C nanoparticles [J]. *Green Chemistry*, 2005, 7(11): 784 - 792.
- [4] Xu L L, Song H L, Chou L J. Ordered mesoporous $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ composite oxides supported Ni based catalysts for CO_2 reforming of CH_4 : effects of basic modifier and mesopore structure [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(18): 7307 - 7325.
- [5] Czyżewski A, Kapica J, Moszynski D, et al. On competitive uptake of SO_2 and CO_2 from air by porous carbon containing CaO and MgO [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 226: 348 - 356.
- [6] Hsiao H Y, Huang C M, Hsu M Y, et al. Preparation of high-surface-area PAN-based activated carbon by solution-blowing process for CO_2 adsorption [J]. *Separation and Purification Technology*, 2011, 82: 19 - 27.
- [7] 周亚平, 吴岷, 刘佳, 等. 玉米芯活性炭的制备及储气性能 [J]. 天津大学学报: 自然科学与工程技术版, 2013, 46(10): 939 - 944.
(Zhou Ya-ping, Wu Di, Liu Jia, et al. Preparation of corncob activated carbon and its gas storage [J]. *Journal of Tianjin University: Science and Technology*, 2013, 46(10): 939 - 944.)
- [8] Przepiórski J, Czyżewski A, Pietrzak R, et al. MgO/CaO-loaded activated carbon for carbon dioxide capture: practical aspects of use [J]. *American Chemical Society*, 2013, 52: 6669 - 6677.
- [9] 张双全, 马蓉, 朱文魁, 等. 用于吸附分离 CO_2 的活性炭研究 [J]. 中国矿业大学学报, 2004, 33(6): 683 - 686.
(Zhang Shuang-quan, Ma Rong, Zhu Wen-kui, et al. Research on active carbon for separating CO_2 by adsorption [J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2004, 33(6): 683 - 686.)
- [10] 王友兰, 尹笃林, 夏悦, 等. 乙二胺改性制备碱性活性炭的结构与性能特征 [J]. 炭素技术, 2008, 27(4): 22 - 25.
(Wang You-lan, Yin Du-lin, Xia Yue, et al. Structure and properties of basic activated carbon modified with ethylenediamine [J]. *Carbon Techniques*, 2008, 27(4): 22 - 25.)
- [11] Meng L Y, Park S J. Influence of MgO template on carbon dioxide adsorption of cation exchange resin-based nanoporous carbon [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 366(1): 125 - 129.