

响应面法优化混合活化剂制备脱硅稻壳基活性炭

陈俊英¹, 冯向应^{1,2}, 史召霞^{1,3}, 方书起¹, 韩秀丽¹, 王 铎⁴

(1. 郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001; 2. 山东新华医药化工设计公司, 山东 淄博 255086;
3. 山东洁晶集团股份公司, 山东 日照 276826; 4. 车用燃料技术国家重点实验室, 河南 南阳 473000)

摘 要: 对以脱硅稻壳为原料、NaOH 和 Na₂CO₃ 为混合活化剂制备活性炭的工艺进行了 4 因素(活化温度、活化时间、活化剂混合比、浸渍液质量分数)3 水平的响应面优化研究. 结果显示:活化温度和浸渍液质量分数对活性炭的碘吸附值有显著地影响. 在活化温度 635 ℃, 活化时间 35 min, 混合比 4:1, 浸渍液质量分数 40% 时碘吸附值出现极值, 验证实验的碘平均值为 1 383.5 mg/g, 与预测值基本吻合. 另外对所制活性炭进行了性能表征, 采用 SEM 表征了活性炭的形貌, BET 法计算了活性炭的比表面积, BJH 方程计算出活性炭的孔径分布. 得到其比表面积为 1 566.1 m²/g, 平均孔径为 2.05 nm, 总孔容为 0.80 cm³/g.

关键词: 响应面; 混合碱活化; 脱硅稻壳; 活性炭; 表征

中图分类号: TQ424 **文献标志码:** A **doi:**10.3969/j.issn.1671-6833.2015.02.026

0 引言

活性炭比表面积大, 孔隙结构发达, 具有良好的吸附性能, 可作为催化剂的载体, 已成功应用于电容、催化以及水和气体的净化^[1-4]. 稻壳是农业副产物, 来源丰富, 用稻壳制备活性炭的方法较多^[5-7], 用得较多的主要有 NaOH^[8]、KOH^[9] 和磷酸^[10-11] 等单活化剂方法, 也有采用 KOH 和 K₂CO₃^[12-13] 混合活化剂来生产的.

笔者采用提取白炭黑后的固体残渣为原料, 利用混合活化剂来生产活性炭, 目的在于减少白炭黑生产中的废物排放, 解决固体残渣所造成的环境污染, 提高废弃物的利用价值.

前期通过试验^[14] 确定了最佳物料比为 1:3, 考察了 5 种混合活化的配比方案, 所用混合活化剂为 NaOH 和 Na₂CO₃, KOH 和 K₂CO₃, 实验结果表明在混合活化剂配比为 5:1 时碘吸附值、亚甲基蓝吸附值分别达到最高, 说明加入辅助活化剂能有效提高稻壳基活性炭的吸附性能. 在试验中, 发现 KOH 和 K₂CO₃ 效果稍好, 但由于白炭黑是利用碳酸钠进行生产的, 为减少引入金属离子的种类, 在本研究中混合活化剂的金属离子以钠离子为主. NaOH 和 Na₂CO₃ 为同一种金属的两种碱进

行混合, 两者活化后的产物相同, 便于回收, 更易实现清洁生产.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

脱硅稻壳原料为郑州凯乐生物能有限公司生产白炭黑的固体残渣.

稻壳产自湖北洪湖, 以 20 ℃/min 的加热速率升温, 控制温度在 600 ℃ 下进行干馏, 干馏后质量百分比为:固定炭 54.23%, 灰分 38.73%, 挥发分 7.04%. 提取白炭黑后, 固体残渣中灰分含量降为 6.57%. 将脱硅稻壳原料中残留的碱洗去, 烘干, 研磨过 0.425 mm 筛孔后装袋备用.

实验所用 NaOH、Na₂CO₃、碘及碘化钾均为分析纯; 实验用水为自制去离子水.

1.2 活性炭的制备

(1) 活化. 称取 5.0 g 经过清洗的脱硅稻壳原料, 加入一定量活化剂溶液, 每隔 4 h 搅拌一次, 浸渍 24 h. 将浸渍后的样品放入马弗炉中, 90 ℃ 时预活化 1 h, 然后以 5 ℃/min 速率升温至活化温度, 保持一定时间, 活化结束.

(2) 洗涤. 将活化后的样品用去离子水进行多次洗涤, 基本洗至中性.

收稿日期:2014-11-22; 修订日期:2014-12-27

基金项目: 车用燃料技术国家重点实验室开放课题(2013007); 河南省高等学校青年骨干教师资助计划

作者简介: 陈俊英(1972-), 女, 河南开封人, 郑州大学副教授, 博士, 主要从事生化设备强化及生物质资源化利用方面的研究, E-mail: chenjy@zzu.edu.cn.

(3) 研磨. 将洗后样品烘干, 研磨至 0.075 0 mm 以下, 装袋, 得到稻壳基活性炭成品.

1.3 活性炭性能表征

(1) 碘吸附值的测定

活性炭碘吸附值的测定按照国标《木质活性炭的标准试验方法》中规定的方法进行.

(2) 比表面积和孔径分布

利用美国康塔公司 NOVA4200e 型比表面积及孔隙分析仪进行吸附等温线的测定. 采用 BET 法计算比表面积; 总孔容由相对压力为 0.95 时的氮气吸附量折算成液氮体积得到; 孔径分布由 BJH 法得到.

(3) 活性炭表观形貌

先将样品喷金处理, 再利用日本株式会社 JSM-7500F 型冷场发射扫描电子显微镜观察样品的形貌.

(4) XRD 分析

荷兰飞利浦公司 Philips X'Pert PRO 光衍射仪, Cu 靶 $k\alpha$ 射线, 管电压 40 kV, 入射波长为 0.154 nm, 测试衍射角度范围为 $5^{\circ} \sim 80^{\circ}$.

(5) 红外检测

采用 KBr 压片法, 利用 Thermo Nicolet 公司的 IR300 型红外光谱仪, 在 $4\,000\text{ cm}^{-1} \sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围内进行测试.

1.4 响应面法对活性炭吸附性能的优化

本实验采用连续升温的方式, 活化时间为达到设定温度后的保温时间. 其混合比是指在脱硅稻壳与活化剂质量之比为 1:3 不变的情况下, 活化剂中 NaOH 与 Na_2CO_3 的质量比. 为了得到最佳工艺条件, 采用响应面法 (RSM) 的中心组合 (BBD) 设计进行实验. 以碘吸附值为响应目标, 选取混合比、活化温度、活化时间和浸渍液质量分数 4 个响应因素, 进行了 4 因素 3 水平的响应面分析设计, 对混合活化剂制备稻壳基活性炭的工艺进行了优化, 实验因素及水平如表 1 所示.

表 1 响应面分析的因素水平表

Tab.1 Factors and levels of response surface analysis				
	X_1	X_2	X_3	X_4
水平	活化温度 /℃	活化时间 /min	混合比	浸渍液质量 分数/%
-1	500	20	3	20
0	600	40	4	35
1	700	60	5	50

2 结果与讨论

2.1 响应面模型的建立

以活性炭的碘吸附值 (Y) 为响应值, 根据实

验因素与水平的设计得到 29 个试验点, 其中 24 个为析因子, 5 个为零点. 零点试验进行 5 次, 以估计误差. 根据响应面的实验结果, 得到 4 个主要因素对活性炭碘吸附值交互影响情况的三维曲线图和等高线图, 如图 1 和图 2 所示.

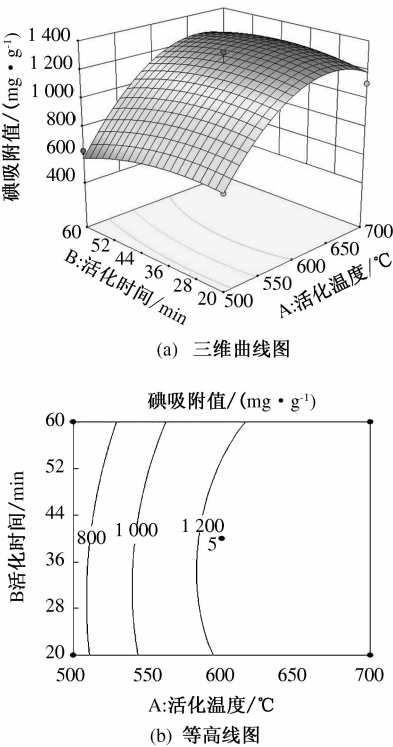


图 1 活化温度与活化时间对碘吸附值的三维响应曲面和等高线图

Fig.1 Three dimensional surface and contour plots for activation temperature, time and the iodine adsorption value

活化温度与活化时间对碘吸附值的关系如图 1 所示, 图 1 中并未出现完整的等高线, 表明活化温度和活化时间的交互影响不显著. 当活化时间固定时, 碘吸附值随着活化温度的升高先上升后下降, 在 650 °C 左右达到极值. 这说明活化剂在高温下能有效地与物料中的碳进行反应, 使物料内部不断发生开孔和扩孔, 形成具有发达孔隙结构的活性炭. 温度过高时, 活化反应基本进行完, 但活性炭上的炭骨架遭到过度刻蚀, 微孔向中孔和大孔转变, 使微孔数目减少, 碘吸附值呈下降趋势. 当反应温度固定时, 碘吸附值随着活化时间的延长有先增大后减小的趋势, 但影响的程度不大. 活化时间越长, 烧失率越大, 产品的质量下降越多, 当其内部孔隙结构发展到一定程度后, 由原来孔的加深变为孔的拓宽, 使一部分微孔转化成中孔, 形成中孔发达的活性炭.

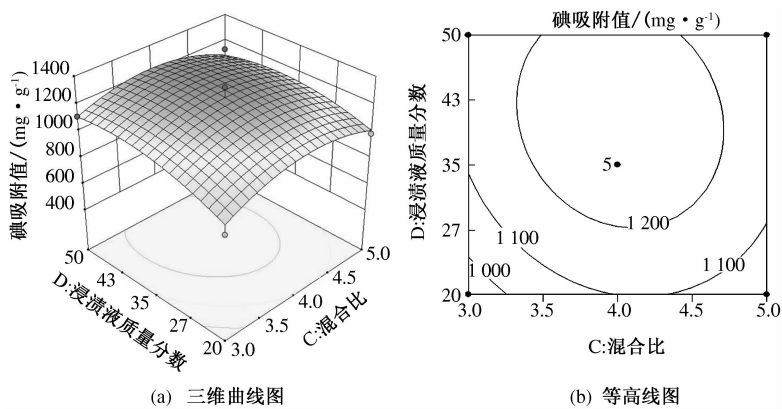


图 2 混合比与浸渍液质量分数对碘吸附值的三维响应曲面图和等高线图

Fig.2 Three dimensional surface and contour plots for mixed ratio, the mass fraction and the iodine adsorption value

图 2 表示混合比与浸渍液质量分数对碘吸附值的关系,由图 2 可知,随着 Na_2CO_3 质量在总活化剂中的增加,碘吸附值有极值出现.原因在于 Na_2CO_3 高温下分解产生的 CO_2 能促进微孔的生成,两种活化剂产生协同作用;但由于 Na_2CO_3 的活化性能远低于 NaOH ,加入的量过多又会降低活化的整体效果,导致碘吸附值降低.当混合比确定时,浸渍液质量分数在 40% 左右出现极值.可能浓度过低时会导致进入物料内部的溶质质量减少,造成活化过程中稻壳表面活化剂的分布密度较小,活化效果不佳;浓度过高时,浸渍液中水分含量就会相对减小,可能造成浸渍不充分而导致碘吸附值下降.

2.2 响应面结果分析

利用 Design Expert 8.0 软件对实验数据进行回归拟合,得碘吸附值与各因素之间的关系式 $Y=1\,249.88+274.73X_1-28.85X_2+14.10X_3+63.55X_4+42.55X_1X_2+5.03X_1X_3+20.50X_1X_4+6.20X_2X_3-14.32X_2X_4-25.90X_3X_4-261.20X_{12}-64.04X_{22}-129.62X_{32}-85.26X_{42}$.

该模型的 F 值为 20.06,复相关系数 $R^2=0.952\,5$,校正相关系数 $\text{Adj}\,R^2=0.905\,0$,则数据

相关性高、与实际情况拟合得较好.

2.3 验证实验

按照响应面优化实验得到的工艺条件:活化温度 $635\,^\circ\text{C}$,活化时间 35 min,混合比 4:1,浸渍液质量分数 40%,进行了三组平行实验,结果显示所制活性炭的平均碘吸附值为 $1\,383.5\,\text{mg/g}$,与预测值 $1\,327.6\,\text{mg/g}$ 相吻合,活化温度和浸渍液质量分数影响显著.

2.4 活性炭样品的表征

对利用最优工艺条件制成的稻壳基活性炭进行性能表征,测定其比表面积与孔径分布等.

2.4.1 活性炭表观形貌

图 3 为分别利用扫描电镜(SEM)观察到的原料和成品活性炭的表观形貌图.由图 3(a)可见,脱硅稻壳结构较完整、边界清楚、壁面较厚、孔少且小、形态较规则.而图 3(b)稻壳基活性炭形貌较脱硅稻壳原料有非常明显的变化,其孔壁变薄、表面孔多、呈现蜂窝状、凹凸不平,可以明显观察到在大孔壁上形成小孔,开孔率高,表面孔结构分布有序,孔与孔之间相互连通.所有这些孔都有利于吸附,不仅可以吸附大分子,同时能使小分子物质进入到内部的孔洞中,提高了活性炭的利用率.

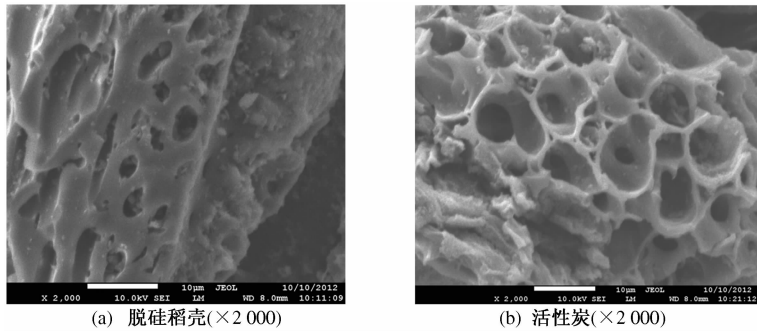


图 3 脱硅稻壳(a)和活性炭(b)电镜照片

Fig.3 SEM images of the desilicon rice husk ash(a) and AC(b)

2.4.2 比表面积和孔径分布

活性炭的 N₂ 吸附等温线和孔径分布如图 4 (a)和(b)所示,根据 IUPAC 的分类,图 4(a)所示吸附等温线属于典型的 IV 型吸附等温线,具有滞留回环,属于典型的介孔材料吸附,存在单分子层饱和吸附. 吸附曲线形状呈反 S 型,在吸附的前半段发生了类 I 型微孔结构吸附,而在吸附的后半段出现了多分子层吸附,说明该活性炭同时有微孔和中孔结构. 根据滞留回环形状推测,活性炭内部可能存在瓶状孔结构. 根据 BET 法计算可知其比表面积为 1 566. 1 m²/g,BJH 法计算平均孔径为 2. 05 nm,总孔容为 0. 80 cm³/g. 结合图 4(b)的孔径分布可知,该活性炭为中孔集中性活性炭,兼具微孔和大孔.

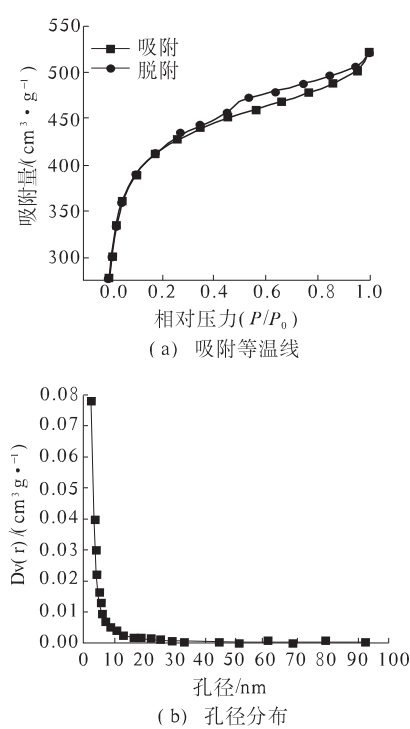


图 4 活性炭的 N₂ 吸附等温线 (a) 和孔径分布 (b)
Fig. 4 N₂ adsorption isotherm (a) and pore size distribution of AC (b)

2.4.3 红外光谱分析

脱硅稻壳子活性炭的红外光谱如图 5 所示,从图 5 中可以看出脱硅稻壳与活性炭具有类似的吸收光谱,表明二者官能团结构基本相同.

2.4.4 XRD 分析

脱硅稻壳子活性炭的 X 射线衍射关系如图 6 所示,两条谱线在 2θ = 24°附近均出现了衍射宽峰,该峰属于碳(002)晶面衍射峰;在 2θ = 43°处活性炭比脱硅稻壳出现较明显的衍射峰,该峰属于碳(100)晶面衍射峰.

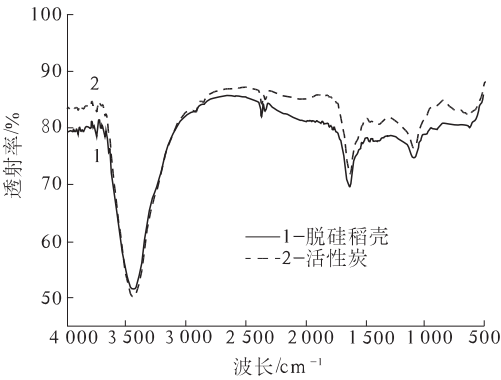


图 5 脱硅稻壳与活性炭的红外光谱图
Fig. 5 The FTIR of the material and AC

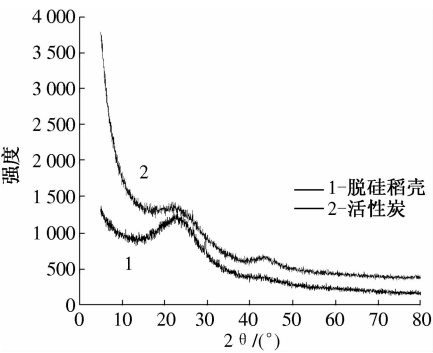


图 6 脱硅稻壳与活性炭的 X 射线衍射图
Fig. 6 The XRD of the desilicon rice husk ash and AC

据方程可知其晶层宽度变大,表明稻壳基活性炭石墨微晶乱层程度增加,类石墨微晶尺寸较小,表面原子的活泼性增强,碳结构出现无序化,能形成较发达的孔隙结构,增强吸附能力.

3 结论

在混合活化剂单因素实验基础上,以碘吸附值作为响应目标,在最佳物料比确定的情况下,选取混合比、活化温度、活化时间及浸渍液质量分数这 4 个响应因素,进行了 4 因素 3 水平的响应面分析法优化试验. 结果显示:在活化温度 635 ℃,活化时间为 35 min,混合比 4: 1,浸渍液质量分数为 40% 时碘吸附值出现极值;然后进行了三组平行实验进行验证,所得平均碘吸附值为 1 383. 5 mg/g;通过试验表明,活化温度和浸渍液质量分数对活性炭的碘吸附值影响显著.

对所制取的活性炭,分别采用扫描电子显微镜(SEM)、低温 N₂ 吸附、红外光谱(IR)及 X 射线衍射(XRD)对其表面形貌、孔隙结构、表面官能团以及微晶结构等进行了表征. 根据 BET 法计算可知其比表面积为 1 566. 1 m²/g,BJH 法计算其平均孔径为 2. 05 nm,属于中孔集中性活性炭,另外还含有部分微孔和大孔.

参考文献:

- [1] 李大伟,朱锡锋. 富含中、微孔稻壳活性炭的表征及液相吸附性能[J]. 中国环境科学, 2010, 30(12): 1597~1601.
- [2] 康东娟,唐晓龙,易红宏,等. 超级活性炭的制备和性能研究及应用现状[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(7): 110~117.
- [3] WANG Mei-xian, WANG Cheng-yang, CHEN Ming-ming, et al. Preparation of high-performance activated carbons for electric double layer capacitors by KOH activation of mesophase pitches [J]. 新型炭材料, 2010, 25(4): 285~290.
- [4] KURATANI K, OKUNO K, IWAKI T, et al. Converting rice husk activated carbon into active material for capacitor using three-dimensional porous current collector [J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(24): 10788~10790.
- [5] 魏善彪,谢四才. 氯化锌法活化脱硅稻壳制备活性炭的实验研究[J]. 西部资源, 2012(2): 62~63.
- [6] 孙建,石庆朝,黄琼. 微波法稻壳制备活性炭研究[J]. 再生资源与循环经济, 2011, 4(9): 42~44.
- [7] 胡志杰,郑鹏,叶明清. 利用水蒸气活化稻壳生产活性炭的研究[J]. 中国野生植物资源, 2012, 31(3): 67~70.
- [8] 荆汝壹,白阳,刘微,等. NaOH 活化法制备高比表面积稻壳活性炭[J]. 材料导报, 2010, 24(16): 466~468.
- [9] 陈景华,侯贵华. KOH 作用下稻壳制备高比表面积活性炭的研究[J]. 材料导报, 2009, 23(10): 90~92.
- [10] 厉悦,李湘洲,刘敏. 磷酸法稻壳基活性炭制备及表征[J]. 江苏农业科学, 2012, 40(8): 280~282.
- [11] BASTA A H, FIERRO V, SAIED H, et al. Effect of deashing rice straws on their derived activated carbons produced by phosphoric acid activation [J]. Biomass & Bioenergy, 2011, 35(5): 1954~1959.
- [12] FOO K Y, HAMEED B H. Utilization of rice husks as a feedstock for preparation of activated carbon by microwave induced KOH and K_2CO_3 activation [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(20): 9814~9817.
- [13] 廖钦洪,刘庆业,蒙冕武,等. 稻壳基活性炭的制备及其对亚甲基蓝吸附的研究[J]. 环境工程学报, 2011, 5(11): 2447~2452.
- [14] 陈俊英,冯向应,史召霞. 混合活化制备稻壳基活性炭研究[J]. 功能材料, 2012, 43(23): 3278~3281.
- [15] 王新征,李梦青,李居荫,等. 制备方法对活性炭孔结构的影响[J]. 炭素技术, 2002(6): 25~30.

Optimization of Activated Carbon Preparation from Desilicon Rice Husk via Compound Agents by Response Surface Methodology

CHEN Jun-ying¹, FENG Xiang-ying^{1,2}, SHI Zhao-xia^{1,3}, FANG Shu-qi¹, HAN Xiu-li¹, WANG Duo⁴

(1. School Of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Shandong Xinhua Pharmaceutical Chemical Engineering Design Co. Ltd., Zibo 255086, China; 3. Shandong Jiejing Group Co. Ltd., Rizhao 276826, China; 4. State Key Laboratory of Motor Vehicle Biofuel Technology, Nanyang 473000, China)

Abstract: The activated carbon was prepared from desilicon rice husk by compound activating agents (NaOH and Na_2CO_3). The influence of four factors (activation temperature, activation time, mixed ratio, mass concentration of the impregnating solution) and three levels were investigated. The process was optimized by response surface methodology. The results showed that activation temperature and concentration of the impregnating solution were important factors on iodine adsorption value of activated carbon. The best conditions of preparing activated carbon the activation temperature of 635℃, activation time of 35 min, the mixing ratio of 4:1, mass concentration of the impregnating solution of 40%. The iodine adsorption value was 1383.5 mg/g, which was consistent with the predicted values. The structure and morphology of samples characterized by SEM. The specific surface area and pore-size distribution calculated by the methods of BET and BJH, respectively. The activated rice husk carbon exhibit a high specific surface area of 1566.1 m²/g, average pore diameter of 2.05 nm, total pore volume of 0.80 cm³/g.

Key words: response surface method; compound activating agent; desilicon rice husk; activated carbon; characterization