

农业废弃物制备活性炭的研究进展

刘旭静,李明飞*

(北京林业大学材料科学与技术学院,林木生物质化学北京市重点实验室,北京 100083)

摘要:活性炭具有较高的表面积、发达的孔隙结构、优异的表面化学特性以及超强的吸附性能,在化工、医药、食品、冶金等行业有着广阔的应用前景。本文主要介绍了农业废弃物制备活性炭的方法,包括物理活化和化学活化;讨论了活化温度、活化时间以及活化剂浸渍比对制备活性炭的影响,总结了农业废弃物活性炭在去除染料、金属离子和挥发性有机化合物以及气体吸附、储存方面的应用。最后,针对目前研究的不足,对原料开发、工艺与性能的关系、工艺集成优化、产品应用扩展以及商业化应用等方面进行了展望。

关键词:农业废弃物;活性炭;活化;吸附;应用

活性炭是无序分布的具有微晶结构的一类材料^[1,2],它类似于海绵状的内部孔结构^[3]赋予其较大的微孔体积、孔隙率和优异的表面性质。活性炭具有稳定的物理化学性能、良好的机械性能及优越的吸附特性。活性炭的功能化表面在吸附中也起到了重要的作用。活性炭表面存在丰富的官能团,这些官能团的化学性质主要取决于官能团的杂原子,这些杂原子主要包括氮、氢、氧、硫、磷^[4]及卤族原子等,其中氧原子以多种形式存在,例如羧基、羰基、酯基、酚基^[2]等,这些官能团使活性炭具有吸附多种分子的能力。

在活性炭的商业化生产中开发探索廉价的前体具有重要意义。农业废弃物的碳含量及挥发物含量高^[5],是理想的制备活性炭前体材料。利用农业废弃物作为前体生产出的活性炭具有较大的表面积以及孔隙率^[2]。蔗渣废料、玉米芯、咖啡渣等,由于具有较高的碳含量及较低的灰分含量,广泛用于制备活性炭的研究^[5]。这一方面扩大了活性炭的原料来源和用途,另一方面减少农业废弃物处理的成本,减少对环境产生的负面影响。

本文将介绍农业废弃物活性炭的制备方法(物理活化及化学活化),讨论活化温度、时间和活化剂浸渍比对农业废弃物衍生的活性炭的影响,总结农业废弃物活性炭在去除染料、金属离子和挥发性有机化合物以及气体的吸附、储存方面的应用。

1 农业废弃物制备活性炭

1.1 农业废弃物原料

活性炭生产要求原料易于活化,来源稳定持续。原材料应含碳量高、具有一定的孔隙结构和过滤性能。活性炭的孔隙结构以及其表面化学特性主要取决于前体材料的性质及制备^[6]。活性炭通常多由天然碳材料合成,如煤^[7]、石油焦炭^[8]或木材^[9]等。由煤基以及焦炭基活性炭碳含量高,是一类有应用前景的吸附剂。尽管在制备过程中硫浸渍、卤素浸渍和高氧含量可以为活性炭提供优异的吸附能力,但这些处理增加了额外的成本。煤基和焦炭基活性炭中有机硫的浓度会影响其吸附能力、表面积和微孔体积。此外,煤炭成本高且不可再生,这也导致活性炭商业化经济效益欠佳。

可再生材料合成活性炭日益受到重视,利用生物质生产活性炭具有以下优点。首先,可以起到固碳的作用;其次,生产的活性炭对环境无害,可以进入自然碳循环。与化石燃料相比,农业废弃物具有成本低、再生周期短等优点,且大多数农业废弃物生物质都含有高碳含量的化学成分,部分农业废弃物的化学

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.07.004

收稿:2020-05-14;修回:2021-01-18;

作者简介:刘旭静(1997-),女,硕士研究生,主要研究方向植物纤维化学。E-mail:liuxujinglxj@163.com;

* 通讯联系人:李明飞(1984-),男,教授,博士,主要研究方向植物纤维化学。E-mail:limingfei@bjfu.edu.cn.

成分见表 1。

表 1 部分农业废弃物的元素分析和组分分析
Table 1 Proximate and ultimate analysis for some agricultural wastes

农业废弃物	元素分析 (w/w)/%					组分分析(w/w)/%			参考文献
	C	H	N	O	S	灰分	挥发性物质	固定碳	
橙皮	46.63	6.04	0.23	47.5	0.05	3.09	76.52	20.39	[5]
棉花废弃物	41.90	5.73	0.22	51.90	0.25	1.1	82.58	8.85	[10]
玉米秸秆	42.7	6.6	1.3	45.7	0.2	3.5	—	—	[11]
番茄废弃物	79.83	1.76	1.70	17.06	0.10	25.67	11.30	53.92	[12]
大麦秸秆	45.4	6.1	0.7	41.92	0.07	5	77.2	17.3	[2]

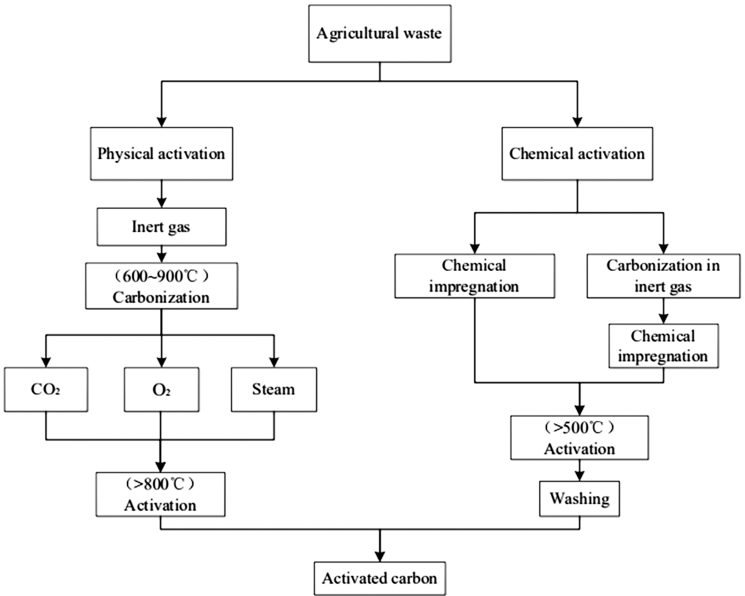


图 1 农业废弃物衍生的活性炭制备过程
Figure 1 Preparation of activated carbon derived from agricultural waste

1.2 农业废弃物制备活性炭的方法

目前,活性炭的制备主要有两种方法:化学活化处理和物理活化处理。图 1 为农业废弃物制备活性炭的流程。物理活化主要分为两个过程,涉及了前体材料的碳化过程,即在惰性气体条件下进行热解形成焦炭,再经在氧化性气体存在的条件下高温活化;化学活化则使用活化剂对前体材料进行浸渍,在惰性气体中加热得到活性炭材料。

与物理活化相比,化学活化通常只需要一步即可完成。Qin 等^[13]研究发现在较低温度下将碳化和活化结合,能够有效地生成孔隙结构,在化学活化过程中降低了反应热能消耗。然而,化学活化过程中所用化学药品的成本是其主要的缺点之一。在后期处理过程中需要进行额外的步骤消除掉残留的化学药品及副产物,在化学活化使用的活化剂(如 ZnCl₂)会对环境有不良影响。表 2 总结了不同物种的农业废物衍生的活性炭的碳化和活化条件。

1.2.1 物理活化 物理活化主要分为两步进行。第一阶段为碳化过程,通过在 600~900℃的惰性气体中对前体材料进行热解,从而形成无孔的焦炭。在碳化过程中产生的焦油状产物在孔结构沉积形成堵塞^[19],在这一阶段主要去除可挥发性物质以及轻焦油^[20]。活化是物理活化的第二阶段,需要将碳化的炭

表 2 各种农业废弃物的碳化和活化条件

Table 2 Carbonization and activation condition of various agricultural waste

制备	原料	碳化条件	活化条件	活化介质	附加条件	参考文献	特点
物理活化	开心果壳	N ₂ , 120℃/12h	900℃/30min	CO ₂	一步热解/活化	[14]	
	椰枣树叶柄	N ₂ , 300℃/2h					优点:
		700℃/2h	750℃, 850℃	CO ₂	一步热解/活化	[15]	1. 活性气体清洁, 易于操作;
		1000℃/2h	950℃/30min				2. 在高温下反应缓慢;
	甜叶菊渣	N ₂ , 300℃/2h	900℃/1h	CO ₂	一步热解/活化	[16]	3. 易于控制激活过程。
化学活化	棕榈科废弃物	microwave	400~700℃/ 5~15min	Steam	最佳活化条件为 550℃/15min	[17]	缺点:
							1. 活化温度高;
							2. 热能消耗大;
							3. 准备分为两个步骤, 过程比较复杂。
		万寿菊根	400~600℃/1~2h	—	H ₃ PO ₄	浸渍比: 1 : 1.3 : 1	[10]
	棉花废弃物	400~700℃/0.5~ 1.5h	—	FeCl ₃ / ZnCl ₂	FeCl ₃ /ZnCl ₂ 混合比: 1 : 2, 1 : 1 和 2 : 1	[9]	1. 低活化温度;
						2. 高收益;	
	向日葵髓	Ar, 700℃/1h	—	KOH	浸渍比: 1 : 3	[12]	3. 激活时间短;
	番茄加工固体废物	N ₂ , 400~800℃/ 0.5~4h	—	ZnCl ₂	浸渍: 1 : 1, 2 : 1, 4 : 1, 6 : 1, 8 : 1	[18]	4. 合并合适的功能群组。
							缺点:
	核桃壳	450℃/1h	—	H ₂ SO ₄	浸渍: 1 : 1.25	[5]	1. 化学品的成本很高;
							2. 需要额外的步骤来冲洗活性炭。

在 800~1200℃下与氧化性气体接触,通常为蒸汽、CO₂、O₂ 等气体。在高温的作用下,焦油沉积物通过 Boudouard 反应(C+CO₂→2CO)或者气化反应(C+H₂O→CO+H₂)^[21]将被消除,在碳化过程中形成的基本孔结构被打开并形成新的孔。在这一过程将会形成具有发达的微孔结构的炭,但在经过长时间的活化后,扩孔起到了重要作用,主要形成介孔和大孔^[22]。

利用物理活化方法合成的活性炭的孔径不尽相同,不同活化剂(如:蒸汽、CO₂ 或者混合气体)对孔径的大小起着决定性的作用。CO₂ 和蒸汽是目前最为广泛使用的活化剂,其在反应中的吸热作用及惰性有利于过程控制。CO₂ 作为活化剂主要产生微孔的活性炭,而蒸汽的活化由于在活化的初始阶段更有利于微孔的扩大,因此用蒸汽制备的活性炭具有较小的微孔体积,更多的中孔和大孔。然而,微孔结构形成的决定性因素是活化剂的种类和活化过程的条件。因此,活化剂的选择取决于前体材料的选择和工艺条件。

1.2.2 化学活化 化学活化属于单级活化技术,通常需要化学添加剂作为活化剂,如 H₃PO₄、H₂SO₄、KOH、NaOH、NaCO₃、K₂CO₃ 和一些金属盐 ZnCl₂、F_nCl₂ 等。化学活化通常在 500~600℃的中低温^[13]惰性气体氛围下进行,将经过浸渍后的生物质材料在低温惰性氛围下热处理,获得具有高比表面积的多孔结构活性炭。在活化剂的作用下前体材料的表面被软化,从而将挥发性物质以更快的速度逸出^[15]。化学浸渍可以有效防止碳化过程中形成的焦油堵塞。通常,在活化结束后会对活性炭进行洗涤。一般会根据所使用的化学活化剂,用酸或碱进行清洗,再用水洗涤。洗涤步骤是化学活化中重要的步骤之一,洗涤可去除活化残留的化学试剂及副产物,避免化学物质占据活性炭中的孔,造成孔隙率降低。

ZnCl₂ 在活化过程的前期加速挥发物的释放并防止焦油堵塞空隙,所得的碳具有发达的芳香族结构^[23],具有较高的表面积和丰富的微孔结构。但 ZnCl₂ 具有腐蚀性,在生产中会对环境造成污染。H₃PO₄ 水溶液可以有效地促进生物质材料中高分子如纤维素和半纤维素的分解。在活化过程中,H₃PO₄ 的分解作用对生物质材料生成活性炭的结构及性能起到很显著的影响。此外,由于碱类具有较低的腐蚀性,也被广泛使用。NaOH 作为活化剂生产的活性炭具有高比表面积和良好的吸附性能。此

外,活化温度、活化时间和浸渍率也是影响活化的最重要因素。

2 活化过程影响因素

2.1 活化温度

活化温度即碳化温度,是决定前期焦炭的产生数量以及质量的重要因素之一。温度影响活性炭的质量和产量。活化温度对微孔和中孔的体积以及活性炭的比表面积有着显著的影响。活化温度的升高有助于挥发性物质的挥发,因此活性炭的比表面积以及孔体积会随温度的升高而增加。但温度升高导致生物质材料中纤维素和半纤维素等高分子物质分解,从而产率呈现逐渐降低的趋势。

Rezma 等^[15]利用枣棕榈叶柄研究活化温度对活化过程的影响。研究在 750、850 和 900℃的 CO₂ 气氛下进行了活化,发现随着温度升高微孔活性炭的表面积从 225m²/g 增加至 546m²/g,微孔体积从 0.09m³/g 上升至 0.23m³/g。Yokoyama 等^[16]对茶叶废渣使用蒸汽进行物理活化制备活性炭,研究了活化温度对制备的活性炭得率和孔的性能的影响,发现在 800℃的活化温度下,最大比表面积达到 995m²/g,当活化温度低于 800℃时主要为微孔活性炭,当温度高于 800℃时微孔和中孔均有出现。

化学试剂处理过的农业废弃物生产的活性炭中会含有化学试剂的官能团,如硫酸活化的前体材料在活性炭的表面的官能团中发现有硫原子^[24]。具有这类官能团的活性炭能在低温下相对稳定,但是孔结构可能被堵塞。因此,必须升高温度来促进化学反应除去此类官能团。

最终温度是碳化阶段最重要的因素。在二氧化碳活化阶段,随着温度从 700℃到 800℃,在热解过程中会从前体材料中逐渐释放出相当数量的挥发性物质,活性炭比表面积、孔和微孔的总体积均明显增加。在蒸汽活化的情况下,随着温度从 600℃升高到 700℃,微孔结构数量增加^[2]。

2.2 活化时间

活化时间,也称为保持时间,它是影响活性炭生产的重要因素之一。活化时间产生的影响在很大程度上取决于反应的活化温度。由于大多数原材料在活化过程中都涉及到纤维素和半纤维素的分解,因此活性炭的结构以及孔结构性质通常都取决于活化时间和温度。通常温度升高,活性炭的产量降低,液体和气体得率升高。

总体而言,在较高的活化温度下活化时,活性炭的得率呈下降趋势,而在更长的活化时间内,其收率会增加。但在加热过程中,由于较长的保持时间使得活性炭受热过度,可能引起活性炭孔结构的损坏和破裂,从而减小表面积和孔体积。

Smets 等^[25]在不同活化温度以及不同活化时间对活性炭的结构特征进行了研究。研究发现,在较长的活化时间下活性炭的表面积和孔体积相对较小;实验基于活性炭得率,结构特征和苯酚吸附,在 900℃下 90min 的蒸汽活化和 900℃下 120min 的 CO₂ 活化是最佳的活化条件。Li 等^[26]在活化时间为 30~90min 对玉米秸秆进行化学活化来研究活化时间对活性炭比表面积以及产率的影响,发现当活化时间为 60min 时活性炭具有较高比表面积,高达 475.0m²/g。

活化剂与生物质的接触时间在中孔的形成中起着重要作用。在活化剂接触 10~20min 时,形成的活性炭主要包含较小的中孔,占总体积的 83%,延长活化时间会增强较大中孔的形成。

2.3 浸渍比例

浸渍比例是化学活化剂与前体材料的重量百分比。化学物质与原料质量之间的比例是在化学活化中影响活性炭性质的最重要的影响因素之一。一般而言,浸渍比从 1 增加到 6 时,活性炭的比表面积、孔隙率、总孔容以及中孔数都有着显著的增加;当浸渍比超过 6,这些值下降。由于在低浸渍率下,活化剂使反应活化度提高,挥发物的释放抑制了活化早期焦油的形成,从而形成了微孔。但是,在较高的浸渍比下,碳化过程中的溶胀作用以及挥发物强烈释放将导致孔变宽,因此形成的微孔随后转化为中孔。

例如,Li 等^[9]将豚草用作制备超级活性炭的前体材料,采用 KOH 化学活化,研究了浸渍率对孔结构

的影响,发现随着浸渍率的增加,比表面积呈现迅速增加的趋势。当浸渍比为 4 时,活性炭的比表面积将超过 3000m²/g;当浸渍比超过 4,比表面积迅速减小。这是由于过量的活化剂与用于形成孔结构的碳原子反应,导致碳材料过度消耗,孔径变大,比表面积迅速减小。

Qin 等^[13]研究了万寿菊秸秆制备的活性炭的吸附性能并评价了制备的优选条件。在活化剂与原料的质量比为 2 : 1 的情况下,在 400℃ 下活化 2h 可获得具有最佳吸附能力的活性炭,其碘吸附值达 1145.38mg/g。Miao 等^[27]在不同浸渍比下通过对大豆秸秆(SS)进行活化。研究发现,在低 ZnCl₂/SS 质量比下(<0.50),在碳基质中只有狭窄的微孔的存在;ZnCl₂/SS 质量比在 0.50~1.00 时,由于 ZnCl₂ 的作用会继续形成狭窄的微孔,并将部分狭窄微孔扩大为较大尺寸的微孔或中孔,从而导致微孔体积及中孔体积增加;而在 ZnCl₂/SS 质量比大于 1.00 时,过量 ZnCl₂ 导致微孔扩大为中孔的速度快于微孔形成的速度,微孔体积随着中孔体积的增加略有下降。

3 农业废弃物制备的活性炭应用

活性炭的高表面积和丰富的孔结构使其具有多种用途。图 2 为农业废弃物衍生的活性炭的一些应用领域。在纺织、食品、医药工业中,活性炭可用于脱色、吸附有毒有害化学物质、除臭和除味等;在气体清洁应用中,活性炭可用于固碳以及温室气体吸附,起到空气过滤器的作用;在医学领域,活性炭可作为血液灌流的吸附剂^[28];在气体能源储能方面,活性炭已经用于一些气体的储存。

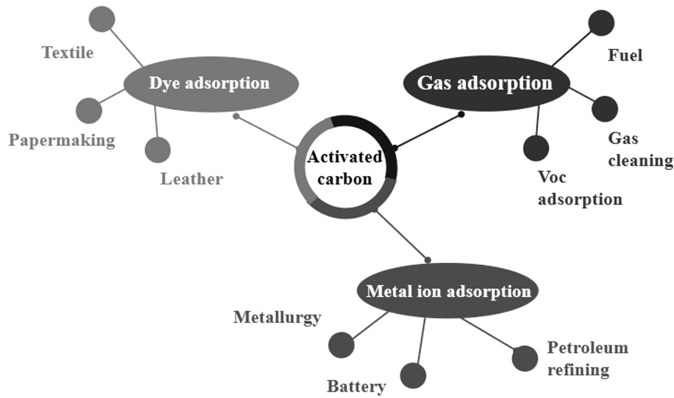


图 2 农业废弃物衍生的活性炭的应用领域

Figure 2 Application fields of activated carbon derived from agricultural waste

3.1 活性炭去除染料

染料本质上是具有特定发色基团的合成化合物,可以将化学键结合到基材上(例如纤维、纸张、毛皮)以提供漂亮的颜色。天然合成染料的使用在造纸、纺织以及皮革制造中很常见。这些行业中产生的废水含有染料残留物,不易处理。染料对水的污染是一个很严重的问题,废水中的染料对水体动植物有毒,且严重影响水生植物的光合作用。一些偶氮染料分子稳定且不可降解,严重影响人和动物的健康,会导致呕吐、休克、诱发肿瘤以及肠道疾病。在处理工业废水的方法中,活性炭由于较高性价比和较强的吸附能力而广泛应用。目前已经有很多生物质活性炭用于吸附染料的研究中,表 3 为不同农业废物基活性炭的吸附能力和去除效率。

Tyagi 等^[29]研究了前体材料为香草根的活性炭对亚甲基蓝和刚果红的吸附效果,包括在不同溶液 pH、吸附剂量、接触时间、染料的初始浓度和溶液温度下对染料的吸附效果。结果显示,在 30℃ 下 60min 的接触时间和 2g 的吸附剂量下,亚甲基蓝和刚果红的最大去除效率分别为 59.91% 和 44.77%。发现两种染料对溶液 pH 都很敏感,随着温度的升高,染料与生物吸附剂之间的相互作用变得更加突出。

Nasrulla 等^[30]使用单步 ZnCl₂ 活化工艺,以山竹果皮废物生产高表面积活性炭,研究了其对亚甲基

蓝的吸附,发现浸渍率、浸渍时间、碳化时间、碳化温度等对活性炭的表面积和孔特性有影响,结果表明在浸渍比为 4、活化温度 600℃ 和活化时间 30min 下合成的活性炭对亚甲基蓝的吸附效果最好,吸附容量为 1193mg/g。

Khadhri 等^[31]采用椰枣叶柄为原料,通过 NaOH 活化合成了活性炭,对靛蓝胭脂红进行了吸附研究,考察了溶液 pH、吸附剂质量、接触时间、初始浓度和温度等参数对靛蓝胭脂红吸附的影响。研究表明,通过化学方法从枣棕叶柄中获得的活性炭具有较高的比表面积,达 655m²/g,主要是介孔起到作用。

黄色摩宾果核挥发物含量高、碳含量高、无机物含量低,Brito 等^[32]将其作为前体材料,用 H₃PO₄ 以及 KOH 活化合成了活性炭,并对纺织染料 Dianix® 宝蓝色 CC 在活性炭上的吸附进行了研究。结果表明,合成条件对吸附剂的结构以及化学特性有着显著的影响,与 KOH 相比,H₃PO₄ 的活化使活性炭具有更大的表面积以及孔体积,有效地改变了吸附谱带。对纺织染料 Dianix® 宝蓝色 CC 在活性炭上的吸附研究表明,用 H₃PO₄ 以及 KOH 活化的活性炭分别在 120min 和 90min 达到了吸附平衡。在 pH 为 7.0 的条件下,用 H₃PO₄ 活化的活性炭对纺织染料 Dianix® 品蓝 CC 具有更高的吸附能力。

3.2 活性炭去除金属离子

重金属的化学毒性作用严重危害人类及生物的健康。重金属通过多种工业过程被引入到水体中,如冶金、电池、纺织、石油精炼等。这些重金属通常以离子的形式存在于水体生态系统中,金属离子十分稳定,不会自然降解,很难通过一次性处理解决^[33]。有些重金属即使在低浓度下也有害,它会干扰某些重要营养素的代谢,导致严重的疾病产生如腹痛、头痛、肾病、癌症和神经系统功能障碍。目前,重金属废水的常见处理方法包括分离^[34]、离子交换^[35]、还原^[36]、吸附等。与其它处理方法相比,吸附由于效率高,操作成本低和易于控制而备受关注。在众多的吸附剂中,活性炭由于高比表面积以及富孔结构而被广泛应用。

利用农业废弃物制备的活性炭成本低廉且吸附性优良因而被用于许多研究中。Enniya 等^[37]研究了苹果皮衍生的活性炭对 Cr(VI)的吸附性能,发现在低 pH 值条件下,活性炭对 Cr 的吸附更为有利。在 pH 为 1~6 的范围内,Cr 以不同的形式存在:Cr₂O₇²⁻、HCrO₄⁻、Cr₃O₁₀²⁻,其中 HCrO₄⁻ 是主要离子。强酸性条件有利于 Cr(VI)以 HCrO₄⁻ 的形式存在,这加强了带电表面之间的静电吸引能力。

Yin 等^[38]为了提高活性炭的吸附性能,采用粉状水解羽毛生物改性剂对欧菱皮活性炭进行改性。研究发现由于原位修饰,改性活性炭表现出更多含 O/N 的官能团。此外,实验表明,改性活性炭对 Cd(II)和 Ni(II)的吸附容量较未改性前要高得多。根据吸附模型的拟合结果分析,阳离子交换和静电吸引在 Cd(II)和 Ni(II)去除中起关键作用。

Kharrazi 等^[39]通过对榆树废料制备的活性炭进行热处理以增强孔隙率和重金属吸附。实验表明,通过对活性炭进行热处理有效地提高了对 Pb(II)和 Cr(VI)的吸附性能,Pb(II)和 Cr(VI)的最大吸附容量分别达到 232.56mg/g 和 113.63mg/g。

在枣食品加工工业过程中,由于使用压滤机将枣汁与纤维材料分离,会产生枣纤维废料,Norouzi 等^[40]将其通过 NaOH 活化生产活性炭。制得的活性炭具有高达 2025.9m²/g 的比表面积,可以从水溶液中成功吸附 Cr(VI)阴离子;在 pH 值为 2 和 5 的条件下显示出最高的单层吸附能力,分别达 282.8mg/g 和 198.0mg/g。

3.3 活性炭对气体吸附及储存

气体燃料的储存在其应用中存在困难。目前,最成功的储存方法是高压储存,但气体燃料的高密度以及高昂的储存制造和开发成本是亟需解决的问题之一。利用多孔材料对气体进行吸附是高压气体储存最可能的替代方法之一。与其它方法相比,多孔材料在合理的压力以及温度下具有较高的储存量且化学性质稳定、成本低廉。目前所研究的物理固体吸附剂包括沸石^[41]、金属有机骨架^[42]、二氧化硅^[43]和活性炭等。在这些吸附剂中,活性炭因其低成本、高比表面积、富孔结构、出色的热稳定性而被认为是气体

储存的优良吸附剂之一。

Lee 等^[44]通过去除稻壳衍生的活性炭中的二氧化硅以及水蒸气活化,探究用于 CH_4 存储的多孔活性炭的影响因素。研究显示,活性炭的二氧化硅去除过程会导致 CH_4 吸收量显著增加。在蒸汽活化后,去除了二氧化硅的样品中观察到了活性炭结构性能的协同作用。合成的材料显示出高的比表面积 ($1343\text{m}^2/\text{g}$),在 25°C 下的 CH_4 吸收量达 4.25mmol/g 。

Yang 等^[45]通过用 KOH 化学活化大麻茎制备了活性炭,并对 N_2 、 CO_2 和 H_2 进行了吸附研究,发现最大的 H_2 吸收量为 3.28% (wt)。氢的吸附主要发生在微孔中,在 $2\sim 5\text{nm}$ 内的中孔也有重要作用。气体吸附量在较低压力下由超微孔占主导,而在较高压力下较大的微孔和中孔起主要作用。

Berhe 等^[46]通过化学活化剂 KOH 对玉米芯活化制备了活性炭,并就其对 H_2S 、 NH_3 和 TMA 的吸附能力进行了研究。通过 KOH 活化后的活性炭有清晰的蜂窝状多孔结构,对 H_2S 、 NH_3 和 TMA 的最大吸附容量分别达 164.54mg/g 、 190.68mg/g 和 323.56mg/g ,Langmuir 等温线模型分析发现主要发生单层表面吸附。

Huang 等^[47]通过用 KOH 对大蒜皮进行活化,从而获得具有高表面积和大孔体积的活性炭,并就其对 CO_2 的捕捉能力进行了探究,发现活性炭对 CO_2 分子的捕捉能力随微孔的体积和表面含氧官能团的数量增加而增强。结果显示,在 800°C 下通过 KOH/烃类比率为 2 的 KOH 活化获得的活性炭具有良好的孔隙率,表面积高达 $1262\text{m}^2/\text{g}$,在 25°C 和 1bar 下对 CO_2 的最大吸收量为 4.22mmol/g 。

3.4 活性炭去除挥发性有机化合物

冶炼、皮革、油漆、制药和农药,都会产生挥发性有机化合物,这些空气污染物包括芳族化合物、酮、酯、脂肪族化合物等。这些化合物具有毒性以及腐蚀性且难以降解,大多数挥发性有机化合物会对人体造成严重疾病。有机化合物会在水中聚集,很难简单地从水体中去除。目前,用于吸附挥发性有机化合物的方法有催化氧化^[48]、电渗析^[49]、吸附等。与其它技术相比,吸附工艺因其广泛的应用范围、较低的成本以及能耗和高去除率,被认为是目前最有效的吸附方法。由于较大的表面积和丰富的微孔结构,活性炭对许多污染物都具有出色的吸附能力。

Kutluay 等^[50]制备了桔梗种子基活性炭用于吸附气相中的苯。实验考察了吸附温度对吸附容量以及吸附效率的影响。活性炭的粒径、 N_2 气体流速、活性炭的量、气相中苯的浓度以及吸附温度等吸附条件均对吸附容量和吸附效率起重要作用。实验结果表明,随着温度升高和活性炭含量增加,吸附能力呈现降低趋势,而随着气体流速和气相苯浓度的增加,吸附能力增强。活性炭的最大单层吸附容量达 99.8mg/g 。

Shen 等^[51]采用 KOH 处理制备稻壳基活性炭并用于吸附气相中的苯酚。研究结果表明,苯酚的最大吸附量可以达 1919mg/g ,苯酚在气相中吸附到活性炭上的过程伴随着多种相互作用,主要包括孔隙填充、静电相互作用、疏水性效应和官能团效应等。

Lütke 等^[52]用黑荆树皮废料生产了活性炭并用于从水溶液中去除苯酚。结果表明,苯酚的吸附量随碳化温度升高和浸渍比增加而增加,随碳化时间的延长而降低。在吸附过程中,提高温度导致苯酚吸附容量增加,在 55°C 时最高,为 98.57mg/g 。此外,热力学研究显示,苯酚吸附在活性炭上是一个自发的吸热过程。

Mishra 等^[53]利用废玉米皮合成有效的吸附剂,并通过在两种不同活化温度(250°C 和 500°C)下进行处理来探究活性炭对苯酚以及硝基苯酚的吸附效率。研究结果表明,在 500°C 下活化的活性炭的吸附效率更高效,对苯酚和硝基苯酚的最大吸附分别为 96% 和 94% ,而在 250°C 下活化的活性炭的最大吸附分别为 81% 和 84% 。在两种吸附剂上,对苯酚的吸附是放热过程,而对硝基苯酚的吸附过程为吸热过程。

表 3 农业废物活性炭的吸附能力和去除效率

Table 3 Adsorption capacities and removal efficiency of the activated carbon prepared from agricultural wastes

原料	吸附物质	吸附能力/ (mg·g ⁻¹)	浓度范围/ (mg·L ⁻¹)	接触时间/ h	温度/ ℃	pH	参考文献
甘蔗渣	CO ₂	264.00	—	—	60	—	[13]
椰子壳	苯	1419.00	—	4	25	—	[54]
巴西坚果	对乙酰氨基酚	411.00	400	0.6	25	7	[55]
玉米皮	苯酚	200.00	200	5	25	7	[53]
玉米皮	对硝基苯酚	300.00	200	5	25	7	[53]
枣压榨纤维废料	Cr(VI)	282.80	300	3	25	2	[40]
玉米棒	Hg ⁰	960.00	—	1	150	—	[56]

4 结论及展望

农业废弃物基活性炭是现有煤基活性炭的替代品。农业废弃物生产活性炭可减少农业废弃物处理成本和降低环境污染,以农业废物为原料生产活性炭成本低廉,产品性能优越。今后要在以下几方面加强研究:

(1)原料开发。在开发低成本活性炭的前体的选择中材料应优先选择可方便获得、价格低廉且对自然无害的原材料。此外,高固碳含量和低含量灰分的前体材料对活性炭的表面积、结构和纹理特征也有着重要的影响。木质素含量较高的材料会形成具有大孔结构的活性炭,而纤维素含量较高的原材料会产生具有微孔结构的活性炭。因此,在原料的开发选择中,原料的化学成分也是很重要的影响因素。

(2)性能研究。活性炭的前体材料、活化类型、惰性气体的流速、活化温度、活化时间、浸渍比等均对活性炭的最终合成有着重要的影响,因此要了解这些特征,需要对活性炭的前体以及活性炭本身进行表征。活性炭的详细表征主要包括:通过元素分析、组分分析、木质纤维素分析以及热分析的方式对原料和生成的活性炭的特性进行评估;对活性炭的孔性能进行测量(包括表面积和孔径分布);对吸附容量进行测试;通过光谱分析或贝姆滴定法对活性炭的表面化学进行测定;对活性炭平均微观纳米结构进行观察。

(3)工艺集成优化。尽管农业废弃物作为活性炭生产前体材料极大地降低了工业生产中的成本,但为了提高活性炭生产的经济效益,对其生产工艺的优化也需要进一步的深入研究。为降低生产过程中能源的损失,可进行物理化学活化相结合、一步式物理活化、微波辅助物理活化等。对生产工艺的优化不仅能有效利用能源,降低成本,而且对活性炭的物理化学特性以及表面结构特性也可改善提升。

(4)产品应用扩展。活性炭的表面化学性质对活性炭在污染物的吸附上有着重要的影响。农业废弃物转化为活性炭可广泛用于市政以及工业废水处理,也可用于空气污染以及温室效应的控制。此外,富孔的活性炭材料也正越来越多地应用于湿法冶金领域来回收贵重金属,用作催化剂和催化剂载体。在某些疾病中,大表面积活性炭在药物中还可用于修复由毒素和细菌引起的感染。

(5)产品商业化。活性炭在处理工业污染以及生活污水方面具有很好的应用前景。农业废弃物种类多,产量大,用其生产的活性炭可以作为煤基活性炭的替代品。比表面积大,中孔密度高的活性炭是性能优异的吸附剂。目前大部分为实验室的小规模研究,其中关于应用中活性炭回收的报道很少。今后研究不应限于小批量吸附,须就活性炭对实际的工业废水处理进行系统研究,实现多种共存污染物同步去除。

参考文献:

[1] Danish M, Ahmad T. Renew Sust Energ Rev, 2018, 87: 1~21.
[2] Pallarés J, González-Cencerrado A, Arauzo I. Biomass Bioenergy, 2018, 115: 64~73.

- [3] Niazi L, Lashanizadegan A, Sharififard H. *J Clean Prod*, 2018, 185: 554~561.
- [4] Ma X, Li L, Chen R, Wang C, Zhou K, Li H. *Appl Surf Sci*, 2018, 459: 657~664.
- [5] Köseoglu E, Akmil-Başar C. *Adv Powder Technol*, 2015, 26(3): 811~818.
- [6] Islam M A, Sabar S, Benhouria A, Khanday W A, Asif M, Hameed B H. *J Taiwan (China) Inst Chem Eng*, 2017, 74: 96~104.
- [7] Mitani S, Lee S I, Saito K, Yoon S H, Korai Y, Mochida I. *Carbon*, 2005, 43(14): 2960~2967.
- [8] Liang W, Zhang Y, Wang X, Wu Y, Zhou X, Xiao J, Li Y, Wang H, Li Z. *Chem Eng Sci*, 2017, 162: 192~202.
- [9] Li S, Han K, Li J, Li M, Lu C. *Micropor Mesopor Mat*, 2017, 243: 291~300.
- [10] Tian D, Xu Z, Zhang D, Chen W, Cai J, Deng H, Sun Z, Zhou Y. *J Solid State Chem*, 2019, 269: 580~587.
- [11] Zubrik A, Matik M, Hredzák S, Lovás M, Danková Z, Kováčová M, Briančin J. *J Clean Prod*, 2017, 143: 643~653.
- [12] Silva T L, Cazetta A L, Souza P S C, Zhang T, Asefa T, Almeida V C. *J Clean Prod*, 2018, 171: 482~490.
- [13] Qin C, Chen Y, Gao J M. *Mat Lett*, 2014, 135: 123~126.
- [14] Giusto L A R, Pissetti F L, Castro T S, Magalhães F. *Water, Air, & Soil Pollut*, 2017, 228(7): 249.
- [15] Rezma S, Birot M, Hafiane A, Deleuze H. *Comptes Rendus Chimie*, 2017, 20(9/10): 881~887.
- [16] Yokoyama J T C, Cazetta A L, Bedin K C, Spessato L, Fonseca J M, Carraro P S, Ronix A, Silva M C, Silva T L, Almeida V C. *Ecotox Environ Safe*, 2019, 172: 403~410.
- [17] Yek P N Y, Liew R K, Osman M S, Lee C L, Chuah J H, Park Y K, Lam S S. *J Environ Manag*, 2019, 236: 245~253.
- [18] Kaveeshwar A R, Kumar P S, Revellame E D, Gang D D, Zappi M E, Subramaniam R. *J Clean Prod*, 2018, 193: 1~13.
- [19] Menya E, Olupot P W, Storz H, Lubwama M, Kiros Y. *Chem Eng Resand Des*, 2018, 129: 271~296.
- [20] Ayinla R T, Dennis J O, Zaid H M, Sanusi Y K, Usman F, Adebayo L L. *J Clean Prod*, 2019, 229: 1427~1442.
- [21] Cho D W, Cho S H, Song H, Kwon E E. *Bioresour Technol*, 2015, 189: 1~6.
- [22] Zhang Y J, Xing Z J, Duan Z K, Meng L, Wang Y. *Appl Surf Sci*, 2014, 315: 279~286.
- [23] Ma Y. *Waste Biomass Valori*, 2016, 8(3): 549~559.
- [24] Malarvizhi R, Ho Y S. *Desalination*, 2010, 264(1/2): 97~101.
- [25] Smets K, De Jong M, Lupul I, Gryglewicz G, Schreurs S, Carleer R, Yperman J. *Materials (Basel)*, 2016, 9(7): 565.
- [26] Li Y, Li Y, Li L, Shi X, Wang Z. *Adv Powd Technol*, 2016, 27(2): 684~691.
- [27] Miao Q, Tang Y, Xu J, Liu X, Xiao L, Chen Q. *J Taiwan(China) Inst Chem Eng*, 2013, 44(3): 458~465.
- [28] 张建达,袁直. *高分子通报*, 2006, 4: 23~28.
- [29] Tyagi U. *Groundwater for Sust Development*, 2020, 10: 100303.
- [30] Nasrullah A, Saad B, Bhat A H, Khan A S, Danish M, Isa M H, Naeem A. *J Clean Prod*, 2019, 211: 1190~1200.
- [31] Khadhri N, El Khames Saad M, ben Mosbah M, Moussaoui Y. *J Environ Chem Eng*, 2019, 7(1): 1~10.
- [32] Brito M J P, Veloso C M, Santos L S, Bonomo R C F, Fontan R d C I. *Powder Technol*, 2018, 339: 334~343.
- [33] 李海江, 阚晓伟, 姜子闻, 张文轩, 严涵, 杨琥, 程镭时. *高分子通报*, 2011, 2: 21~29.
- [34] Yang L, Liu Y L, Liu C G, Fu Y, Ye F. *J Mol Liq*, 2020, 300: 1~8.
- [35] Hosseini S M, Alibakhshi H, Jashni E, Parvizia F, Shen J N, Taheri M, Ebrahimi M, Rafiei N. *J Hazard Mater*, 2020, 381: 120884.
- [36] Li Y S, Li T T, Song X F, Yang J Y, Liu G, Qin J T, Dong Z B, Chen H G, Liu Y. *Appl Surf Sci*, 2020, 514: 1~10.
- [37] Enniya I, Rghioui L, Jourani A. *Sust Chem Ph*, 2018, 7: 9~16.
- [38] Yin W, Zhao C, Xu J, Zhang J, Guo Z, Shao Y. *Colloid Surf A: Physicochem Eng Aspects*, 2019, 560: 426~433.
- [39] Kharrazi S M, Mirghaffari N, Dastgerdi M M, Soleimani M. *Powd Technol*, 2020, 366: 358~368.
- [40] Norouzi S, Heidari M, Alipour V, Rahmanian O, Fazlzadeh M, Mohammadi-Moghadam F, Nourmoradi H, Goudarzi B, Dindarloo K. *Bioresour Technol*, 2018, 258: 48~56.
- [41] Aquino T F d, Estevam S T, Viola V O, Marques C R M, Zancan F L, Vasconcelos L B, Riella H G, Pires M J R, Morales-Ospino R, Torres A E B, Bastos-Neto M, Cavalcante C L. *Fuel*, 2020, 276: 118143.
- [42] Pazoki H, Anbia M. *Polyhedron*, 2019, 171: 108~111.
- [43] Liang K, Zhang C H, Xiang H W, Yang Y, Li Y W. *J Fuel Chem Technol*, 2019, 47(7): 769~779.
- [44] Lee J H, Heo Y J, Park S J. *Int J Hydro Energ*, 2018, 43(49): 22377~22384.
- [45] Yang R, Liu G, Li M, Zhang J, Hao X. *Micropor and Mesopor Mat*, 2012, 158: 108~116.
- [46] Berhe Gebreegziabher T, Wang S, Nam H. *J Environ Chem Eng*, 2019, 7(4): 132234.
- [47] Huang G, Liu Y F, Wu X X, Cai J. *New Carbon Mat*, 2019, 34(3): 247~257.
- [48] Wang Q, Li Y, Shen Z, Liu X, Jiang C. *Appl Surf Sci*, 2019, 495: 143568.

- [49] Wu D, Chen G Q, Hu B, Deng H. Sep Purif Technol, 2019, 215: 44~50.
- [50] Kutluay S, Baytar O, Şahin Ö. J Environ Chem Eng, 2019, 7(2): 102947.
- [51] Shen Y, Zhang N, Fu Y. J Environ Manage, 2019, 241: 53~58.
- [52] Lütke S F, Igansi A V, Pegoraro L, Dotto G L, Pinto L A A, Cadaval T R S. J Environ Chem Eng, 2019, 7(5): 103396.
- [53] Mishra S, Yadav S S, Rawat S, Singh J, Koduru J R. J Environ Manage, 2019, 246: 362~373.
- [54] Zhang Z, Lei Y, Li D, Zhao J, Wang Y, Zhou G, Yan C, He Q. Renew Energ, 2020, 153: 1091~1099.
- [55] Lima D R, Hosseini-Bandegharai A, Thue P S, Lima E C, de Albuquerque Y R T, dos Reis G S, Umpierrez C S, Dias S L P, Tran H N. Colloid Surf A: Physicochem Eng Aspects, 2019, 583: 123966.
- [56] Duan X L, Yuan C G, Jing T T, Yuan X D. Fuel, 2019, 239: 830~840.

Research Advances In Preparation of Activated Carbon From Agricultural Wastes

LIU Xu-jing, LI Ming-fei*

(Beijing Key Laboratory of Lignocellulosic Chemistry, College of Materials Science and Technology,
Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: Since activated carbon has a high surface area, developed pore structure, excellent surface chemical properties and superior adsorption capacities, it has broad application prospects in the chemical, pharmaceutical, food, metallurgical industries, etc. The methods of preparing activated carbon from agricultural waste, including physical activation and chemical activation, were mainly introduced. The effects of activation temperature, activation time and impregnation ratio of activator on the preparation of activated carbon were discussed. The application of agricultural waste activated carbon in the removal of dyes, metal ions and volatile organic compounds and the adsorption and storage of gases were summarized. Finally, in view of the current research deficiencies, the aspects of raw material development, the relationship between process and performance, process integration optimization, and product application expansion were prospected.

Key words: Agricultural waste; Activated carbon; Activation; Adsorption; Application