



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105271227 A

(43) 申请公布日 2016. 01. 27

(21) 申请号 201510829912. 4

(22) 申请日 2015. 11. 25

(71) 申请人 江苏大学

地址 212013 江苏省镇江市京口区学府路
301 号

(72) 发明人 谢阿田 戴江栋 何劲松 孙骏
常忠帅 田苏君 李春香 闫永胜

(51) Int. Cl.

C01B 31/12(2006. 01)

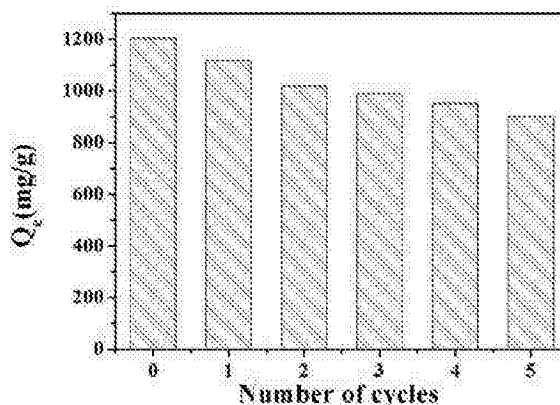
权利要求书1页 说明书4页 附图6页

(54) 发明名称

一种高比表面积多孔炭材料的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种高比表面积多孔炭材料的制备方法,属环境功能材料制备技术领域。首先将碳源在氮气保护下碳化;其次,利用化学活化剂氢氧化钾在高温煅烧下对碳化物进行活化;最后,用盐酸除去不纯物并用去离子水或热水洗涤至中性得到具有高比表面积的多孔炭材料。并通过多种表征手段,揭示复合材料的形貌以及孔道分布等参数。利用吸附实验研究所得多孔炭材料对水环境中四环素抗生素的去除性能。



1. 一种高比表面积多孔炭材料的制备方法, 首先将碳前躯体在氮气保护下碳化; 其次, 利用化学活化剂氢氧化钾在氮气保护下高温煅烧对碳化物进行活化; 最后, 用盐酸除去不纯物并洗涤至中性、干燥得到具有高比表面积的多孔炭材料, 所述的多孔炭材料具有超高表面积 $3524.33 \text{ m}^2/\text{g}$ 和总孔体积为 $1.839 \text{ cm}^3/\text{g}$, 孔直径主要分布在 1.7 到 3 nm 之间和较大的孔容, 对四环素的吸附量在低浓度时增加较快, 当四环素溶液浓度达到 $300\text{mg}/\text{L}$ 时吸附趋近于平衡, 平衡吸附量高达 $1329\text{mg}/\text{g}$; 随着接触时间的增加, 孔炭对水环境中四环素吸附量迅速增加, 在 15min 以后慢慢趋于平衡, 表现出超快速的吸附平衡, 其特征在于: 以废纸为碳前躯体, 碳化温度为 500°C ; 碳化物与氢氧化钾的质量比为 $1:4$, 活化温度为 850°C 。

2. 如权利要求 1 所述的一种高比表面积多孔炭材料的制备方法, 其特征在于所述将碳前躯体在氮气保护下碳化的步骤为: 将废纸裁剪成碎片放入瓷舟中盖好盖子, 用管式炉在氮气保护下对其进行碳化, 以 $3\text{-}7^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率升温至碳化温度, 维持 2 h 。

3. 如权利要求 1 所述的一种高比表面积多孔炭材料的制备方法, 其特征在于利用化学活化剂氢氧化钾在氮气保护下高温煅烧对碳化物进行活化的步骤为: 将碳化物与氢氧化钾按质量比例混合并研磨均匀, 取适量放入镍锅并盖好镍锅盖子, 用管式炉在氮气保护下进行活化, 以 $3\text{-}7^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率升温至活化温度, 维持 1 h 。

4. 如权利要求 1 所述的一种高比表面积多孔炭材料的制备方法, 其特征在于用盐酸除去不纯物并洗涤至中性、干燥得到具有高比表面积的多孔炭材料的步骤为: 将步骤活化产物用盐酸浸泡除去不纯物, 真空抽滤, 并用去离子水, 蒸馏水或热水洗涤至中性, 干燥即得多孔炭材料。

5. 如权利要求 4 所述的一种高比表面积多孔炭材料的制备方法, 其特征在于: 所述盐酸的浓度为 $0.5\text{M}\text{-}12\text{M}$, 采用热水洗涤至中性。

6. 如权利要求 4 所述的一种高比表面积多孔炭材料的制备方法, 其特征在于: 所述废纸为包括滤纸, 纸巾, 纸板和复写纸在内的一系列纤维素基纸制品。

一种高比表面积多孔炭材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种高比表面积多孔炭材料的制备方法的制备方法,属环境功能材料制备技术领域。

背景技术

[0002] 四环素类抗生素对革兰氏阳性和革兰氏阴性引起严重疾病具有很好的抗菌活性,因此广泛用于人类和动物的疾病预防和治疗或者作为家禽饲料添加剂,但是,四环素在体内消化吸收差,因此大部分没有参与新陈代谢而排除体外,仍然保持着生物活性,进入环境中,在微生物中进行转移和传播并产生毒效应,滥用四环素已经导致肉类农产品、生态环境中不安全残留,国内外学者研究已经证实了在土壤和水环境中存在四环素类抗生素残留,引起了环境生态学的广泛关注,因此,建立和发展有效和经济适用处理手段来选择性移除环境中四环素类抗生素残留是极为迫切的。

[0003] 多孔材料是一种由相互贯通或封闭的孔洞构成网络结构的材料,孔洞的边界或表面由支柱或平板构成;相对连续介质材料而言,多孔材料一般具有相对密度低、比强度高、比表面积高、重量轻、隔音、隔热、渗透性好等优点,多孔材料具备开放连通的孔道结构、超高的比表面积,结构特点决定了它具备出色的吸附能力,由于每种气体或液体分子的直径不同,其运动的自由程度不同,所以不同孔径的多孔材料对不同气体或液体的吸附能力就不同;活性炭因其具有发达的孔隙结构、高比表面积(可达 $3000\text{ m}^2/\text{g}$)、高表面活性和多样的表面化学性质而成为广泛使用的高效吸附剂,制作活性炭原料可以是煤、木材、果壳等;在当前资源紧缺、能源吃紧、环境恶化的情况下,资源的循环与清洁利用促使活性炭生产采用的原料向废物再利用方向倾斜,如废弃轮胎、木质纤维素类植物废弃物等。

[0004] 本发明充分利用资源,将一系列纤维素基纸制品作为碳前躯体,采用氢氧化钾为活化剂,制备出高比表面积的多孔炭材料,对四环素抗生素具有良好的吸附效果,是一种具有前景的吸附剂。

发明内容

[0005] 本发明涉及一种高比表面积多孔炭材料的制备方法,属环境功能材料制备技术领域。

[0006] 首先将碳前躯体在氮气保护下碳化;其次,利用化学活化剂氢氧化钾在高温煅烧下对碳化物进行活化;最后,用盐酸除去不纯物并用去离子水或热水洗涤至中性得到具有高比表面积的多孔炭材料;并通过多种表征手段,揭示复合材料的形貌以及孔道分布等参数,利用吸附实验研究所得多孔炭材料对水环境中四环素抗生素的去除性能。

[0007] 本发明采用的技术方案是:一种高比表面积多孔炭材料的制备方法,按照下述步骤进行:

(1) 碳前躯体碳化:将废纸裁剪成碎片放入瓷舟中盖好盖子,用管式炉在氮气保护下对其进行碳化,碳化温度为 500°C ,升温速率为 $3\text{--}7^\circ\text{C}/\text{min}$,维持 2 h 。

[0008] (2) 氢氧化钾活化:将步骤(1)中碳化物与氢氧化钾混合(质量比为1:4)并研磨均匀,取适量放入镍锅并盖好镍锅盖子,用管式炉在氮气保护下进行活化,活化温度为850℃,升温速率为3-7℃/min,维持1h。

[0009] (3) 将步骤(2)中活化产物用盐酸(0.5M-12M)浸泡除去不纯物,真空抽滤,并用去离子水,蒸馏水或热水(最佳)洗涤至中性,干燥即得多孔炭材料。

[0010] 所述多孔炭材料是利用废纸为碳前躯体,与优选的工艺参数结合,确保该材料拥有很高的比表面积,应用于环境污水处理,对抗生素的吸附容量大、吸附速率快,性能稳定、再生重复利用性好。

[0011] 本发明的有益效果在于:

(1) 本发明所用前躯体材料为废纸,来源丰富、价格低廉、变废为宝。

[0012] (2) 制得的多孔炭材料比表面积大,吸附量高、吸附速率快,性能稳定、再生重复利用性好。

[0013] (3) 鉴于该多孔炭材料的高比表面积,可在吸附分离、催化剂载体等领域广泛使用。

[0014] (4) 本发明的制备方法简单易行、流程较短、操作易控,适于推广使用。

附图说明

[0015] 图1 纸巾(a, b)、碳化纸巾(c, d)和多孔炭(e, f)的扫描电镜图;从图1可以看出它可以清楚地看到(图1 a - b)植物纤维片相互交错堆叠在一起,表面相对光滑;(图1 c - d)碳化纸巾表明,植物纤维片保持原有形态结构但是堆叠没有原来紧密,(图1 e-f)活化纸巾表明植物纤维片破碎成小块,表面变得粗糙,说明在活化过程中形态被破坏,并且产生大量的微孔。

[0016] 图2 多孔炭材料(a, b, c)的透射电镜图;从图2可知活化后的纸巾仍然保持很大的块体,并且表面粗糙,这与在SEM观察到形态相一致,表明氢氧化钾活化产生大量相互连接的微孔,具有超高比表面积;从更高倍的放大图像(图2 c),我们可以清楚地看到,大量的微孔和一个不明显的分层结构。

[0017] 图3给出了XPS在范围200-600 eV的粗扫描示意图,出现了显著的C1s峰(284.5 eV)和一个O1s峰(532.0 eV)。

[0018] 图4是碳化物(b, c)和多孔炭材料(e, d)的XPS分析图,两个样品的C1s和O1s XPS谱都显示在图4中;C1s的反褶积谱获得三个峰值为284.4, 284.83和286.4 eV分别对应C-C, C=C, C-O和C=O键;O1s的三个峰值为531.2, 532.4, 和533.7 eV分别对应C=O, H-O和C-O-C键;虽然官能团的类型没有改变在活化前后,但比例却发生了轻微的变化;XPS分析结果表明多孔炭材料中C-O, C=O的百分比分别为29.77%和5.66%,表明含有大量的含氧官能团。

[0019] 图5是N₂吸附-解吸附等温线,图5表明多孔炭具有超高表面积3524.33 m²/g和总孔体积为1.839 cm³/g,从图4 b我们可以发现孔直径主要分布在1.7到3 nm之间和较大的孔容,这些结果表明,吸附剂有大量的微孔和介孔,具有超高比表面积。

[0020] 图6是多孔炭对水环境中四环素的吸附等温线图,由图6可知:随着浓度的升高,吸附量随之增加,多孔炭对四环素的吸附量在低浓度时增加较快,当四环素溶液浓度达到

300mg/L 是吸附趋近于平衡,平衡吸附量高达 1329mg/g。

[0021] 图 7 是 多孔炭对水环境中四环素的吸附动力学图,由图 7 可知,最初,随着接触时间的增加,吸附量迅速增加,在 15min 以后慢慢趋于平衡,表现出超快速的吸附平衡。

[0022] 图 8 表明多孔炭在 5 次循环利用后对四环素的吸附量仍然保持较高的值。(25℃)

表 1 为不同参数下制备的多孔炭对四环素的吸附量与比表面积对照表,表明碳化温度和活化温度以及碳前躯体与氢氧化钾的质量比是成功制备高比表面积多孔炭的关键,碳化温度 500℃,活化温度 850℃,与氢氧化钾质量比 1:4 是其最优值。

具体实施方式

[0023] 为了阐明本发明的技术方案及技术目的,下面结合附图及具体实施例对本发明做进一步的介绍。

[0024] 实施例 1 :

将 10g 废纸中加入瓷舟中,在管式炉中碳化,碳化温度为 500℃,升温速率为 5℃ /min,维持 2 h ;将碳化物与氢氧化钾以质量比 1 :4 混合研磨均匀,放入镍锅在管式炉中活化,活化温度为 850℃,升温速率为 5℃ /min,维持 1 h。将活化产物用盐酸浸泡除去不纯物,真空抽滤,水洗至中性,干燥既得多孔炭材料。

[0025] 实施例 2 :

将 10g 废纸中加入瓷舟中,在管式炉中碳化,碳化温度为 500℃,升温速率为 5℃ /min,维持 2 h ;将适量碳化物与氢氧化钾以质量比 1 :4 混合研磨均匀,放入镍锅在管式炉中活化,活化温度为 800℃,升温速率为 5℃ /min,维持 1 h。将活化产物用盐酸浸泡除去不纯物,真空抽滤,水洗至中性,干燥既得多孔炭材料。

[0026] 实施例 3 :

将 10g 废纸中加入瓷舟中,在管式炉中碳化,碳化温度为 500℃,升温速率为 5℃ /min,维持 2 h ;将适量碳化物与氢氧化钾以质量比 1 :x(x=0, 1, 2, 3) 混合研磨均匀,放入镍锅在管式炉中活化,活化温度为 850℃,升温速率为 5℃ /min,维持 1 h。将活化产物用盐酸浸泡除去不纯物,真空抽滤,水洗至中性,干燥既得多孔炭材料。

[0027] 不同参数下制备的多孔炭对四环素的吸附量及比表面积详细的在表 1 列出。

[0028] 2、下面结合具体实施实例对本发明做进一步说明 :

本发明中具体实施方案中吸附性能评价按照下述方法进行 :利用静态吸附实验完成 ;将 10 mL 不同浓度的四环素溶液加入到离心管中,分别向其中加入 2.0 mg 多孔炭材料,恒温水浴中静置,考察了溶液 pH 值、吸附剂用量、接触时间、温度对四环素吸附的影响 ;吸附达到饱和后,0.45um 滤膜过滤收集上层清液,用紫外可见光光度计测得试液中未被吸附的四环素分子浓度,计算得到吸附容量 (Q_e)。

$$[0029] \quad Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m};$$

其中 C_0 ($\mu\text{mol/L}$) 和 C_e ($\mu\text{mol/L}$) 分别是初始和平衡浓度, m (mg) 为吸附剂用量, V (mL) 为溶液体积。

[0030] 实验例 1 :取 10 ml 初始浓度分别为 50、100、150、200、250、300、320 和 350 mg/L 的四环素溶液加入到离心管中,分别加入 2.0 mg 多孔炭材料,把测试液放在 298 K 水浴中静

置 12.0 h 后,收集上层清液,未被吸附的四环素分子浓度用紫外可见分光光度计测定,并根据结果计算出吸附容量。

[0031] 实验例 2:取 10 ml 初始浓度为 200mg/L 的四环素溶液加入到离心管中,分别加入 2.0 mg 多孔炭材料,把测试液放在 25 °C 的水浴中分别静置 1.0、3、5、15、30、45、60 和 90min。静置完成后,收集上层清液,未被吸附的四环素分子浓度用紫外可见分光光度计测定,并根据结果计算出吸附容量;结果表明:多孔炭材料对四环素有良好好的吸附动力学性能。

[0032] 表 1. 不同参数下制备的多孔炭对四环素的吸附量与比表面积对照表

碳化温度(°C)	活化温度(°C)	与 KOH 质量比	吸附量(mg/g)	比表面积(m ² /g)
500	850	1:4	1329.05	3524.33
450	850	1:4	1233.30	3178.57
500	800	1:4	904.24	2567.48
500	850	1:3	1023.65	2712.67
500	850	1:2	797.49	2113.35
500	850	1:1	421.6	1117.24
500	850	1:0	213.8	566.57

可以看出,碳化温度、活化温度和碳化物与氢氧化钾的质量比对吸附量和比表面积有较大的影响。

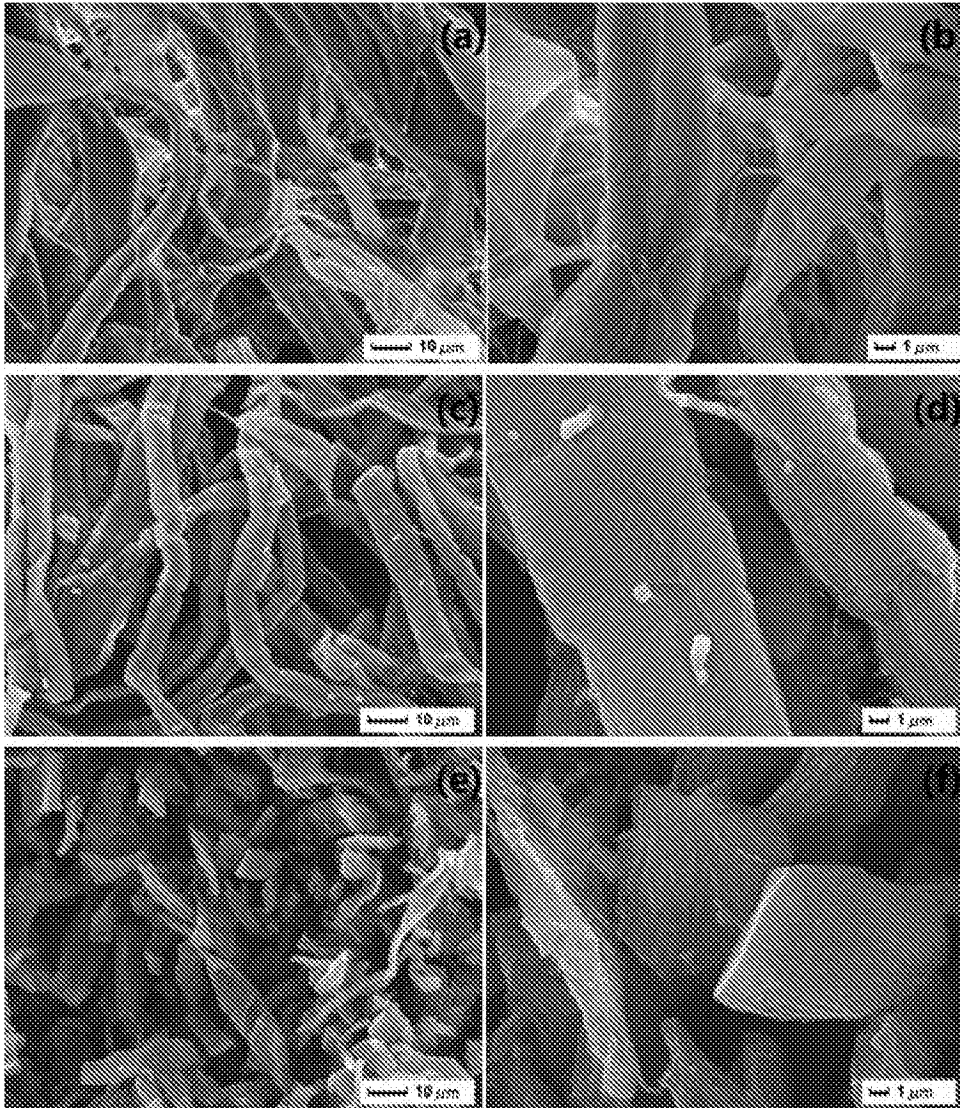


图 1

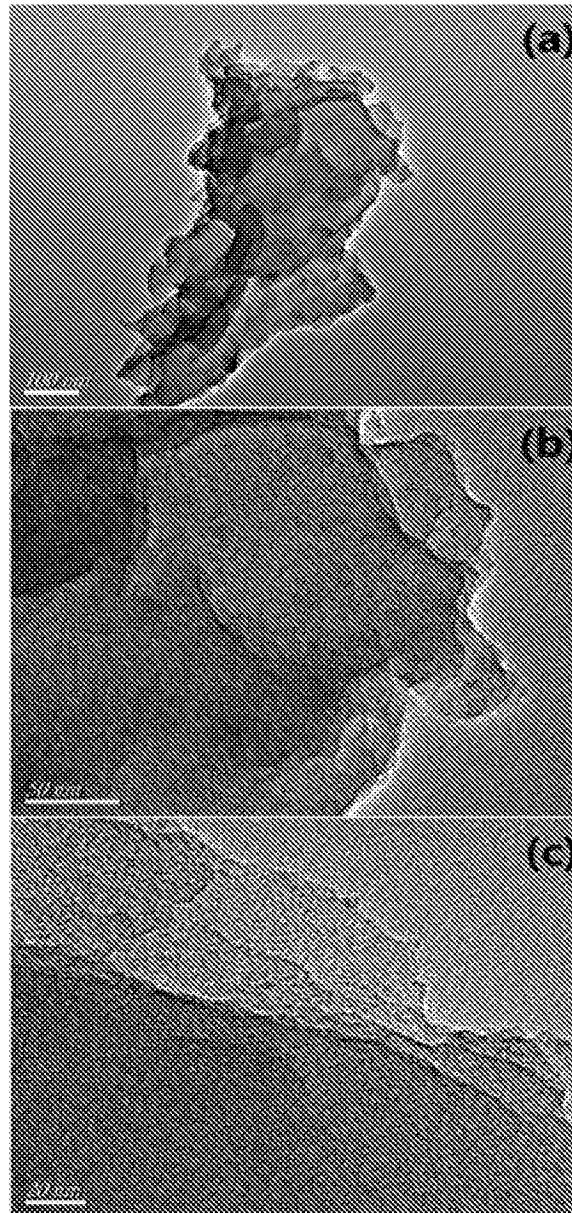


图 2

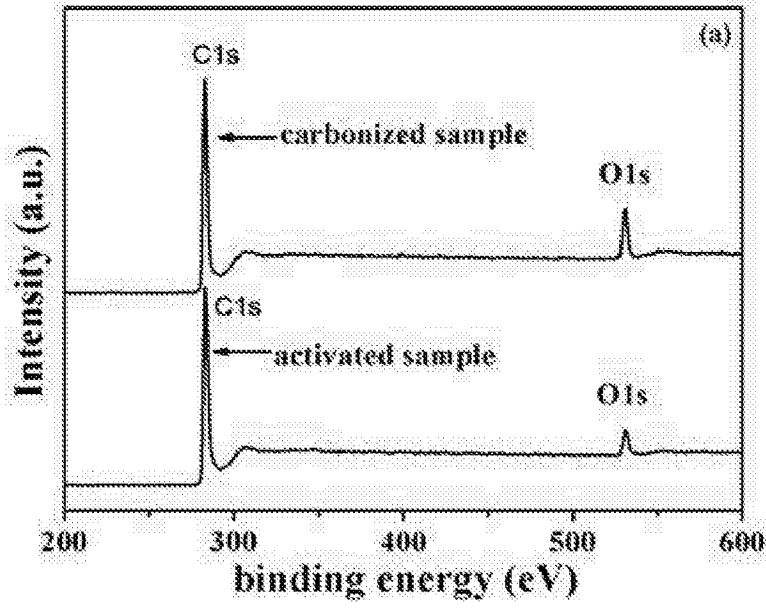


图 3

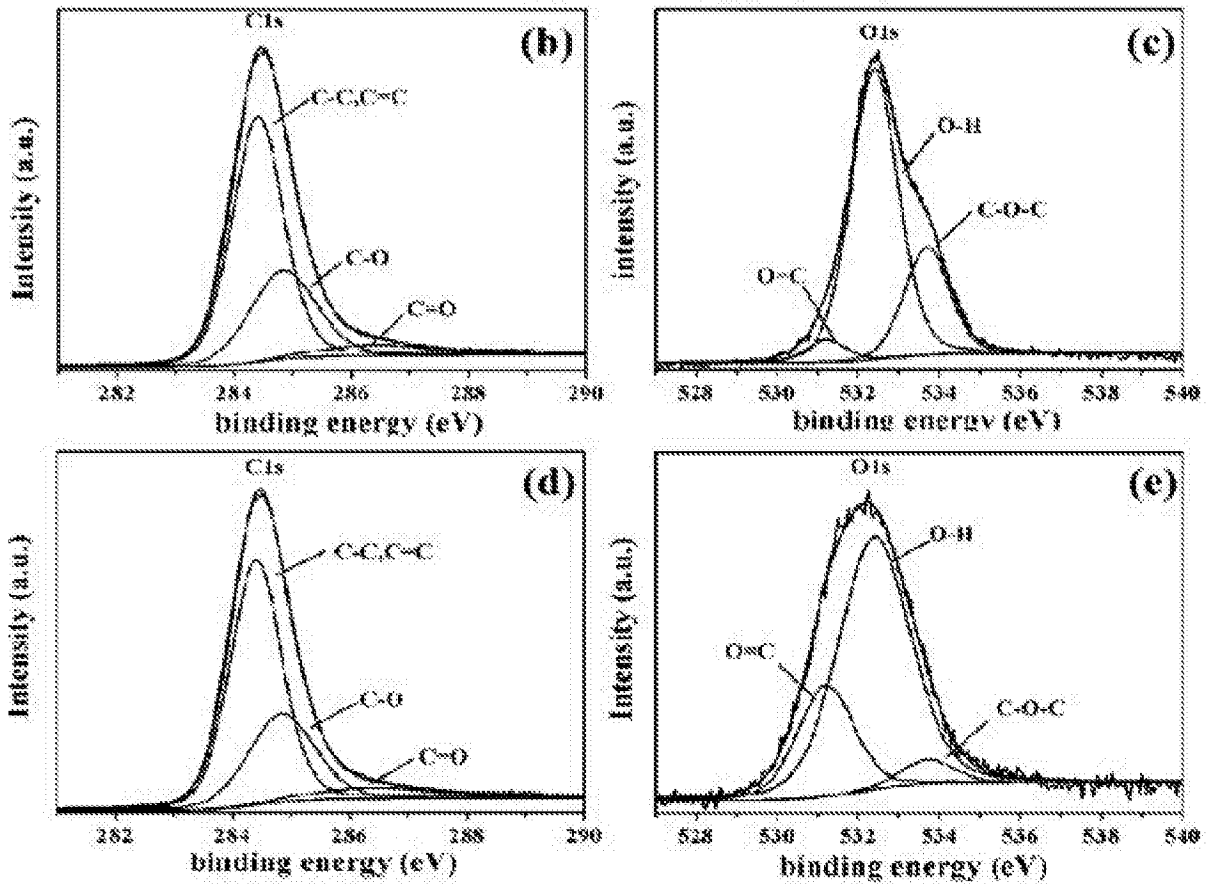


图 4

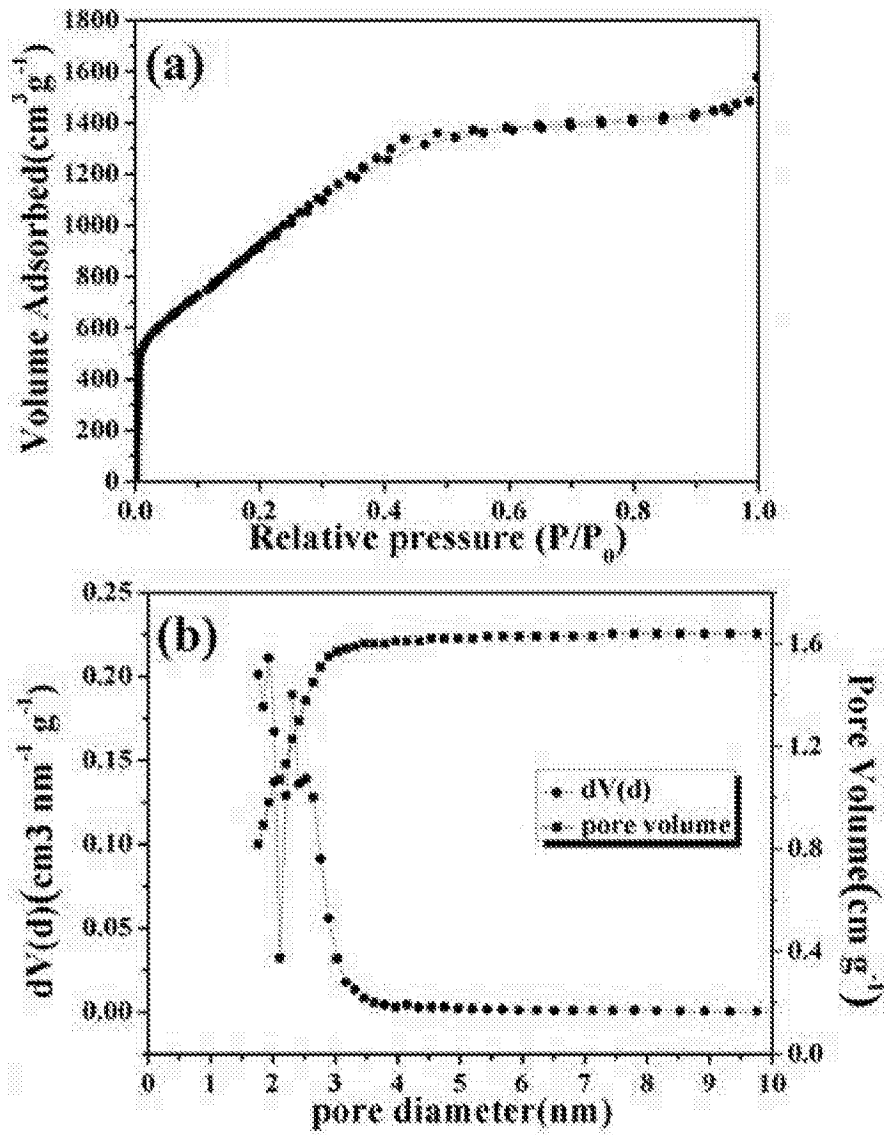


图 5

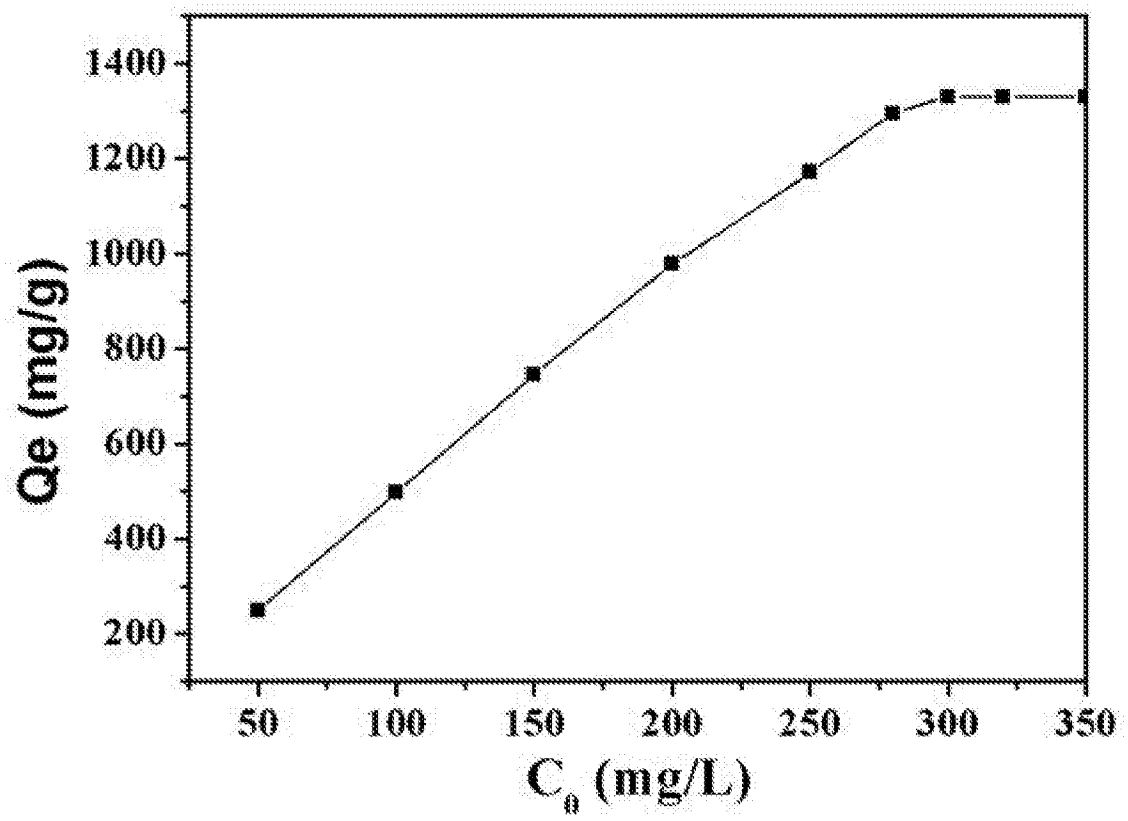


图 6

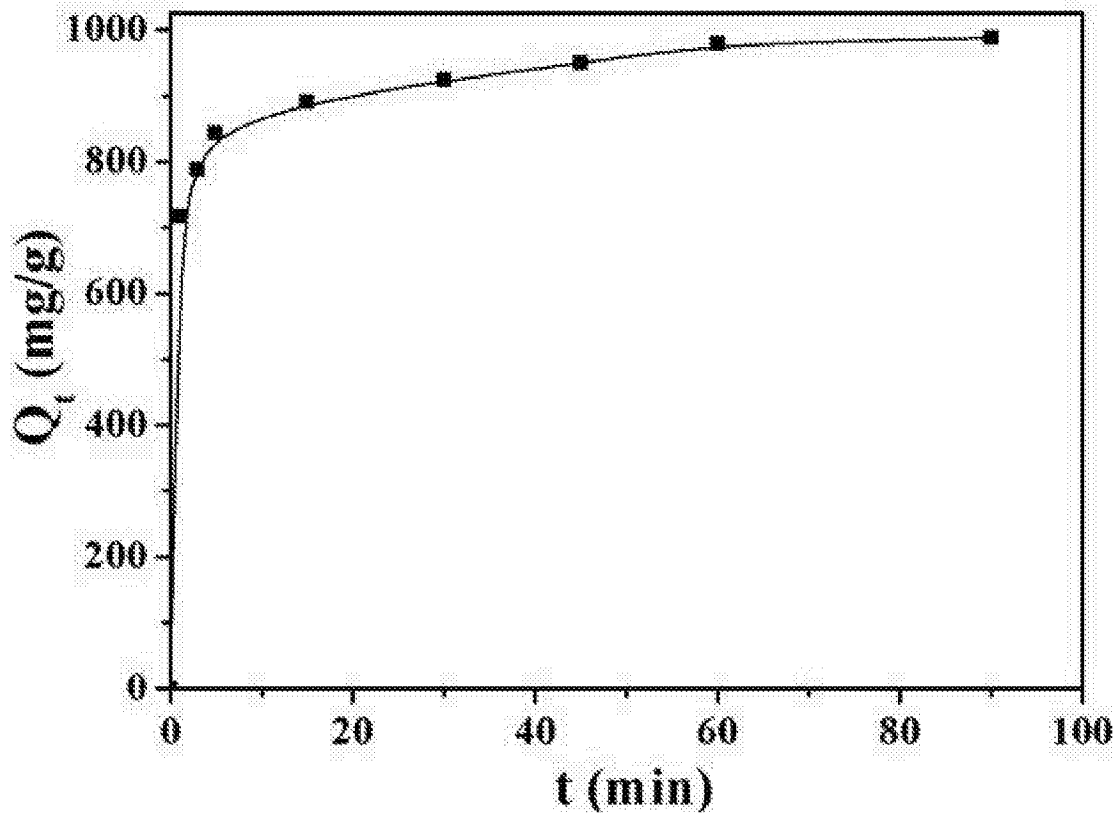


图 7

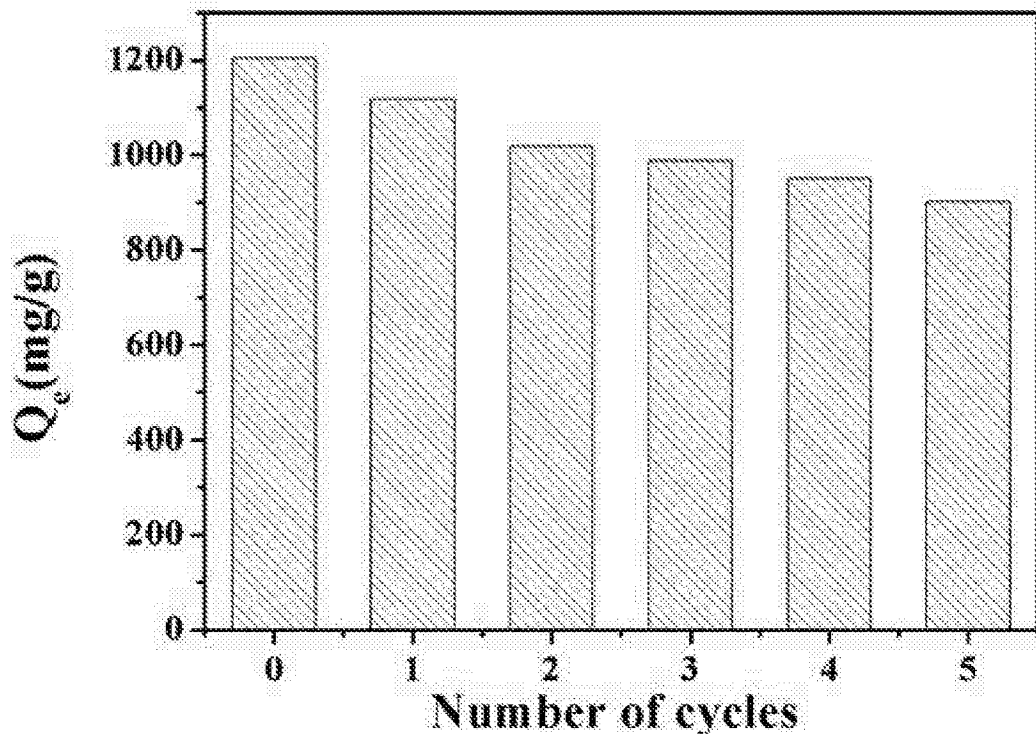


图 8