



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109264716 A

(43)申请公布日 2019.01.25

(21)申请号 201811222099.4

(22)申请日 2018.10.19

(71)申请人 南京工业大学

地址 210000 江苏省南京市鼓楼区新模范
马路5号

(72)发明人 朱家华 陆小华 穆立文

(74)专利代理机构 南京天华专利代理有限责任
公司 32218

代理人 杜静 徐冬涛

(51) Int. Cl.

C01B 32/348(2017.01)

C01B 32/324(2017.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种易控制备微孔-介孔结构高比表面积
生物质骨架炭的工艺

(57)摘要

本发明公开一种易控制备微孔-介孔结构高比表面积骨架炭的工艺。其特征是以秸秆为原料,将50wt%~85wt%钾盐溶液喷到破碎后干燥的秸秆,并在在600~1000℃的氮气气氛下反应1~4小时,进行高温碳化;并将碳化后秸秆炭在280~350℃空气气氛下,保温1~7小时,通过调整钾盐的浓度和反应的温度利用亚熔盐法低温刻蚀和剥离天然生物质的活化工艺制备出生物质骨架炭,其比表面积500~3000m²/g,最可几孔径为1~20nm。该发明具有孔径在微孔和介孔范围内调节、无腐蚀、绿色、成本低、制备条件和工艺简单易控、原料来源广、有利于规模化生产的特点,可应用于高效吸附,催化和储能等领域。

1. 一种易控制备微孔-介孔结构高比表面积的生物质骨架炭的工艺,其特征在于,破碎干燥的秸秆中加入钾盐溶液,在氮气气氛以 $1\sim 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $600\sim 1000^{\circ}\text{C}$,保温 $1\sim 4$ 小时;然后在空气气氛下,以 $1\sim 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $280\sim 350^{\circ}\text{C}$,保温 $1\sim 7$ 小时,制造生物质骨架炭的介孔结构。

2. 根据权利要求1所述的工艺,其特征在於,所述秸秆为麦秸秆、玉米秸秆、稻秸秆、高粱秸、荞麦秸、黄豆秸、甘蔗秸秆、甜菜秸秆、土豆秸秆、豌豆秸秆或蚕豆秸秆中的一种或几种。

3. 根据权利要求1所述的工艺,其特征在於,所述的钾盐溶液为无机钾盐溶液,优选碳酸钾、氢氧化钾、碳酸氢钾或磷酸钾的水溶液中的一种或几种。

4. 根据权利要求1所述的工艺,其特征在於,所述的钾盐溶液中钾盐的总浓度为 $50\text{wt}\%\sim 85\text{wt}\%$ 。

5. 根据权利要求1所述的工艺,其特征在於,所述钾盐溶液喷到秸秆上。

6. 根据权利要求1所述的工艺,其特征在於,秸秆干燥条件为 $140\sim 160^{\circ}\text{C}$ 下干燥 $6\sim 12$ 小时。

7. 根据权利要求1所述的工艺,其特征在於,秸秆破碎至 $20\sim 80$ 目。

8. 根据权利要求1所述的工艺,其特征在於,秸秆与钾盐溶液的质量比为 $1:0.01\sim 1:0.05$ 。

9. 权利要求1~8任一项所述的工艺所制备的生物质骨架炭。

10. 根据权利要求9所述的生物质骨架炭,其特征在於,生物质骨架炭的最可几孔径为 $1\sim 20\text{nm}$, $3000\text{m}^2/\text{g}\geq$ 比表面积 $\geq 500\text{m}^2/\text{g}$ 。

一种易控制备微孔-介孔结构高比表面积的生物质骨架炭的 工艺

技术领域

[0001] 本发明属于多孔炭材料的制备技术领域。具体涉及比表面积和孔容等孔结构参数可控、合成条件简单易控、无腐蚀、绿色无污染、成本低的微孔-介孔结构的生物质骨架炭的制备方法。

背景技术

[0002] 生物质能源因其清洁、可再生性而倍受世界各国的普遍重视,欧盟Horizon2020计划也提出在原有产品价值链基础上,发展新的生物燃料;并发展新的生物质利用策略解决社会与环境的挑战。美国能源部提出更高效地利用包括木质素等废弃生物质以及积极寻求除生物质能源外的高性能高附加值生物质产品以提高整个转化过程的经济性。

[0003] 农作物秸秆作为重要的生物质能源之一,我国年产量为9.4亿吨,居世界之首。然而近年来“秸秆焚烧”成为公众话题,其所引起的危害众所周知。焚烧的浓烟引起雾霾,烟尘飞扬影响人的呼吸,容易诱发疾病。同时漫天的烟雾影响了飞机的正常起降,造成高速公路封闭,甚至发生严重的交通事故。除此之外,秸秆富含氮、磷、钾等营养物质,进入地面和地下水体,与农田营养物质一起造成水体的富营养化。同时秸秆焚烧会降低土壤肥力、破坏耕地墒情和农田生物群落、烧死大量的土壤微生物,秸秆焚烧还会增加二氧化碳排放,破坏自有碳循环系统,引起农村碳氮循环失衡。

[0004] 2009年《Nature》连续发表文章指出生物炭在固碳减排、土壤改良和环境污染治理中的潜在应用背景(Kleiner,2009,Woolf等,2010)。因此,国内外研究机构和企业都寄希望于通过生物质废弃物制备出高附加值的生物炭。然而生物炭比表面积绝大多数在0~520m²/g,与传统高附加值的活性炭无法比较。

[0005] 活性炭制备工艺已有多年历史,常用的制备工艺为物理活化法和化学活化法。物理活化法是将原料炭化以后,用水蒸气或二氧化碳等在800~1000℃下进行活化的方法。其制取工艺简单成熟,不会产生环境污染,可以满足大部分常用活性炭的制备。其主要的缺点在于活化过程的温度高,这要消耗大量的能源,并且存在大量余热浪费的现象;物理活化一般活化时间长,并且制得的活性炭质量不稳定和得率较低,主要以微孔为主,无法满足如今活性炭多样性的需要。

[0006] 化学活化法是把原料与大量化学试剂(如氯化锌、磷酸、氢氧化钠等)混合后,然后在惰性气体介质中高温加热,利用化学试剂的脱水或侵蚀作用,同时进行炭化和活化。化学试剂的氧化还原作用可以在活性炭表面产生官能团,合理地控制化学官能团能够调控活性炭的定向吸附能力。由于残留在活性炭上的大量化学药品,需要通过水洗将活性炭洗至中性,产生大量的酸碱废液对设备腐蚀性很大,污染环境,同时造成化学试剂的大量浪费,在应用方面受到限制。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于解决现有技术中存在的问题,提供一种易控制备微孔-介孔结构高比表面积的生物质骨架炭的工艺。本发明提供的生物质骨架炭制备工艺具有比表面积和孔径等孔结构参数可控,合成条件简单易控,无腐蚀、绿色无污染、成本低的等特点。

[0008] 本发明的目的可以通过以下措施达到:

[0009] 一种易控制备微孔-介孔结构高比表面积的生物质骨架炭的工艺,破碎干燥的秸秆中加入钾盐溶液,在氮气气氛以 $1\sim 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $600\sim 1000^{\circ}\text{C}$,保温 $1\sim 4$ 小时;然后在空气气氛下,以 $1\sim 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $280\sim 350^{\circ}\text{C}$,保温 $1\sim 7$ 小时,制造生物质骨架炭的介孔结构。本发明在氮气气氛以 $1\sim 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $600\sim 1000^{\circ}\text{C}$,保温 $1\sim 4$ 小时,主要为高温碳化阶段;在空气气氛下,以 $1\sim 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $280\sim 350^{\circ}\text{C}$,保温 $1\sim 7$ 小时,主要是进行低温刻蚀和剥离天然生物质的活化工艺。

[0010] 本发明所述工艺中所述的秸秆范围广泛,可泛指成熟农作物茎叶(穗)部分的总称;例如包括并不限于麦秸秆、玉米秸秆、稻秸秆、高粱秸、荞麦秸、黄豆秸、甘蔗秸秆、甜菜秸秆、土豆秸秆、豌豆秸秆或蚕豆秸秆等中的一种或几种。

[0011] 进一步的,本发明所述的钾盐溶液为无机钾盐溶液,例如包括但不限于碳酸钾、氢氧化钾、碳酸氢钾、磷酸钾的水溶液中的一种或几种,总浓度优选为 $50\text{wt}\%\sim 85\text{wt}\%$,申请人发现总浓度低于 $50\text{wt}\%$ 或高于 $85\text{wt}\%$ 都无法形成亚熔盐,后期无法在 $280\sim 350^{\circ}\text{C}$ 进行活化。

[0012] 本发明所述钾盐溶液优选采用常规的液体喷洒方法加入破碎干燥的秸秆中,可以实现少量高浓度钾盐溶液与秸秆均匀混合。

[0013] 本发明所述工艺中秸秆破碎干燥的方法可以采用常规的破碎和干燥方法,优选的,秸秆干燥条件为 $140\sim 160^{\circ}\text{C}$ 下 $6\sim 12$ 小时,申请人发现,在该温度和时间区间内即有利于去除秸秆上的水份,又不会改变生物质固有的机构,如果低于此温度范围或者时间低于此范围,水份难以去除干净;如果高于此温度范围会有变化,甚至分解。为了秸秆骨架碳活化充分,实现提高制备的骨架碳的效果,优选的,秸秆破碎至 $20\sim 80$ 目,尺寸高于此范围,生物质表面与钾盐接触太少,生物质内部的活化不充分,产品质量不均匀;尺寸如果高于此范围,表面活化效果不好,同时不便于后期产物收集及处理。

[0014] 优选的,本发明所述秸秆与钾盐溶液的质量比为 $1:0.01\sim 1:0.05$ 。发明人发现在此范围内即能够达到较好的活化效果且不造成钾盐污染骨架炭。如果低于该含量,则不能起到很好的活化效果;如果高于该含量,残留在骨架炭上的化学药品,需要通过水洗将骨架炭洗至中性,产生大量的酸碱废液对设备腐蚀性很大,污染环境,同时造成化学试剂的大量浪费。

[0015] 本发明还提供上述工艺所制备的生物质骨架炭。

[0016] 进一步的,本发明所述工艺制备的生物质骨架炭的最可几孔径为 $1\sim 20\text{nm}$, $3000\text{m}^2/\text{g}\geq$ 比表面积 $\geq 500\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0017] 该发明具有孔径在微孔和介孔范围内调节、无腐蚀、绿色、成本低、制备条件和工艺简单易控、原料来源广、有利于规模化生产的特点,可应用于高效吸附,催化和储能等领域。与传统制备活性炭工艺能耗高、污染腐蚀难题相比,本发明的优点和有益效果在于:

[0018] 1) 本发明所述的工艺可以无污染、无腐蚀、绿色可持续制备高比表面及富含官能

团的生物质骨架炭。

[0019] 2) 制备条件和工艺简单易控、原料来源广、制备工艺温度低、能耗低、成本低,有利于规模化生产。

[0020] 3) 通过调控温度、钾盐溶液浓度等条件,生物质骨架炭的孔径在微孔和介孔范围内调节,且可以调控孔容及比表面,可应用于高效吸附,催化和储能等领域。

具体实施方式

[0021] 以下结合具体实施方式对本发明做进一步说明,以下实施例仅用于说明本发明,而并不限制本发明。下述实施例中用的试剂,若无特别说明,为本领域可购买到的常规试剂;所用方法,若无特别说明,为本领域的常规方法。

[0022] 实施例1:

[0023] 首先将土豆秸秆粉碎,过40目筛子的秸秆,在150℃下干燥12小时,然后将85wt% KOH溶液喷到粉碎成干燥的秸秆,生物质原料与碱物质混合的比例为1:0.01,并在氮气气氛以10℃/min的速率升温至800℃,保温2小时,进行高温碳化;将碳化后秸秆炭在空气气氛下,以5℃/min的速率升温至280℃,保温2小时,进行低温刻蚀和剥离天然生物质的活化工工艺,制造生物质骨架炭的介孔结构,其比表面积1000m²/g,最可几孔径为5~7nm。该生物质骨架炭可用作吸附材料和储能材料,如用作有机染料亚甲基蓝吸附剂,其亚甲基蓝值为300mg/g;也可用作超级电容器电极材料,其电化学储能值为125F/g。

[0024] 实施例2:

[0025] 首先将麦秸秆粉碎,过80目筛子的秸秆,在150℃下干燥8小时,然后将50wt% KOH和KHCO₃溶液喷到粉碎成干燥的秸秆,生物质原料与碱物质混合的比例为1:0.05,并在氮气气氛以5℃/min的速率升温至900℃,保温2小时,进行高温碳化;将碳化后秸秆炭在空气气氛下,以2℃/min的速率升温至330℃,保温5小时,进行活化,生物质骨架炭的比表面积3000m²/g,最可几孔径为1~2nm。该生物质骨架炭可用作吸附材料和储能材料,如用作有机染料亚甲基蓝吸附剂,其亚甲基蓝值为800mg/g;也可用作超级电容器电极材料,其电化学储能值>250F/g。

[0026] 实施例3:

[0027] 首先将麦秸秆粉碎,过20目筛子的秸秆,在150℃下干燥6小时,然后将70wt% KOH溶液喷到粉碎成干燥的秸秆,生物质原料与碱物质混合的比例为1:0.01,并在氮气气氛以20℃/min的速率升温至600℃,保温1小时,进行高温碳化;将碳化后秸秆炭在空气气氛下,以5℃/min的速率升温至350℃,保温1小时,进行低温刻蚀和剥离天然生物质的活化工工艺,生物质骨架炭的比表面积500m²/g,最可几孔径为10~20nm。该生物质骨架炭可用作吸附材料和储能材料,如用作有机染料亚甲基蓝吸附剂,其亚甲基蓝值为150mg/g;也可用作超级电容器电极材料,其电化学储能值为50F/g。

[0028] 实施例4:

[0029] 首先将稻秸秆粉碎,过80目筛子的秸秆,在150℃下干燥8小时,然后将80wt% K₂CO₃溶液喷到粉碎成干燥的秸秆,生物质原料与钾盐混合的比例为1:0.03,并在氮气气氛以5℃/min的速率升温至1000℃,保温4小时,进行高温碳化;将碳化后秸秆炭在空气气氛下,以5℃/min的速率升温至320℃,保温7小时,进行低温刻蚀和剥离天然生物质的活化工工艺,生

物质骨架炭的比表面积 $1500\text{m}^2/\text{g}$,最可几孔径为 $2\sim 5\text{nm}$ 。该生物质骨架炭可用作吸附材料和储能材料,如用作有机染料亚甲基蓝吸附剂,其亚甲基蓝值为 $400\text{mg}/\text{g}$;也可用作超级电容器电极材料,其电化学储能值为 $150\text{F}/\text{g}$ 。

[0030] 比较例1:

[0031] 首先将土豆秸秆粉碎,过40目筛子的秸秆,在 150°C 下干燥12小时,然后将其浸泡在 $20\text{wt}\% \text{KOH}$ 溶液,生物质原料与钾盐物质混合的比例为 $1:2$,常温下搅拌1小时,静置20小时,并在氮气气氛以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 800°C ,保温2小时,进行高温碳化;将碳化后秸秆炭在空气气氛下,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 300°C ,保温2小时,进行活化,系统降至室温,用净水洗涤过量未反应的 KOH 物质,使洗涤溶液呈中性,升温至 150°C ,保温6小时,使水分完全蒸发,得到生物质碳,其比表面积 $800\text{m}^2/\text{g}$,最可几孔径为 $5\sim 6\text{nm}$ 。制备过程中,产生大量 KOH 废液对设备腐蚀性很大,污染环境,且在活性炭内残留大量 KOH ,影响骨架炭的比表面积。

[0032] 比较例2:

[0033] 首先将麦秸秆粉碎,过80目筛子的秸秆,在 150°C 下干燥8小时,在氮气气氛以 $25^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 800°C ,保温4小时,进行高温碳化;生物质碳的比表面积 $43\text{m}^2/\text{g}$,最可几孔径为 $5\sim 15\text{nm}$ 。该生物质骨架炭无法用作吸附材料和储能材料。比较例3:

[0034] 首先将麦秸秆粉碎,过80目筛子的秸秆,在 150°C 下干燥8小时,然后将 $50\text{wt}\% \text{KOH}$ 和 KHCO_3 溶液喷到粉碎成干燥的秸秆,生物质原料与钾盐物质混合的比例为 $1:0.05$,并在氮气气氛以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 900°C ,保温2小时,进行高温碳化;将碳化后秸秆炭在空气气氛下,以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 420°C ,保温5小时,进行活化,生物质骨架炭的比表面积 $208\text{m}^2/\text{g}$,最可几孔径为 $7\sim 8\text{nm}$ 。该生物质骨架炭用作吸附剂,其亚甲基蓝值仅为 $60\text{mg}/\text{g}$;用作超级电容器电极材料,其电化学储能值仅为 $25\text{F}/\text{g}$ 。

[0035] 比较例4:

[0036] 首先将麦秸秆粉碎,过80目筛子的秸秆,在 150°C 下干燥8小时,然后将 $50\text{wt}\% \text{KOH}$ 和 KHCO_3 溶液喷到粉碎成干燥的秸秆,生物质原料与钾盐物质混合的比例为 $1:0.05$,并在氮气气氛以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 900°C ,保温2小时,进行高温碳化;将碳化后秸秆炭在空气气氛下,以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 250°C ,保温5小时,进行活化,生物质骨架炭的比表面积 $350\text{m}^2/\text{g}$,最可几孔径为 $6\sim 7\text{nm}$ 。该生物质骨架炭用作吸附剂,其亚甲基蓝值仅为 $92\text{mg}/\text{g}$;用作超级电容器电极材料,其电化学储能值仅为 $42\text{F}/\text{g}$ 。通过实施例和比较例可以看出,本发明得到的微孔-介孔生物质骨架炭具有原料来源广,制备条件和工艺简单易控、无腐蚀、绿色无污染、成本低的等特点。