

混合塑料与改性煤矸石模板制备多孔碳材料及其吸附性能的研究

张晓婉, 李巧玲*

(中北大学理学院, 山西 太原 030051)

摘要:以塑料为原料、改性煤矸石为模板,在管式炉中用 KOH 进行活化制备多孔碳材料(PCM)。利用 SEM、FT-IR、XRD 和氮气吸-脱附对样品的形貌、成分及孔结构进行表征,并以亚甲基蓝(MB)为模拟污染物研究碳材料的吸附性能。结果表明,10 mg PCM 在 240 min 内可使初始质量浓度为 100 mg/L 的 MB 几乎完全吸附,吸附量达 498.35 mg/g,降解率达 99.67%。对吸附过程进行拟合后得出,准二级动力学模型可以更好地描述该吸附过程,吸附等温模型符合 Langmuir 吸附等温模型。

关键词:塑料;改性煤矸石;多孔碳材料;亚甲基蓝;吸附

中图分类号:O643

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)05-0194-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.05.042

Preparation of porous carbon material from mixed plastics/modified gangue template and study on its adsorptive properties

ZHANG Xiao-wan, LI Qiao-ling*

(School of Science, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Porous carbon material (PCM) is prepared by using plastics as raw material, modified gangue as template and performing activation with KOH in a tube furnace. The morphology, composition and pore structure of PCM samples are characterized by SEM, FT-IR, XRD and nitrogen adsorption-desorption, and the adsorptive performance is studied through using methylene blue as simulated pollutant. It is shown that the prepared PCM has a spheroidal structure, and the specific surface area and total pore volume of the activated material are $535.2107 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and $0.3675 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ respectively. The adsorption properties of carbon materials are studied by using methylene blue (MB) as a simulated pollutant. The results show that 10 mg of PCM can almost completely absorb MB with an initial concentration of $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ in 240 min, with an adsorption capacity of $498.35 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and a degradation rate of 99.67%. After fitting the adsorption process, the quasi-secondary kinetic model can better describe the adsorption process, and the adsorption isothermal model is more in line with Langmuir adsorption isotherm model.

Key words: plastic; modified gangue; porous carbon material; methylene blue; adsorption

煤炭是我国的主要能源,固体废料煤矸石在煤炭开采和洗选过程中被带到地球表面,近年来,大量煤矸石的积累导致严重的环境问题,如土地占用和土壤及地下水污染^[1]。国内外学者一直致力于煤矸石价值的开发利用,主要用于吸附剂和催化剂载体的研究,煤矸石经简单物理化学处理后可作为吸附剂,也作为载体与 TiO₂ 复合后对有机染料进行光催化降解^[2]。李尉卿等^[3]以煤矸石为原料制备了具有较好吸附性能的改性煤矸石吸附材料,经测试该煤矸石材料对污水中的金属离子有较高的吸附率。

废弃塑料的处理方法主要有填埋、焚烧、机械回收和化学回收,均存在成本高、二次污染严重、再生制品性能差等问题。近年来,学者更多地是将废弃塑料转化为碳材料, Ma 等^[4]用 MgO 为模板,以混合塑料为碳源制备了多孔碳材料,探讨了其机理并发

现塑料裂解后产生的芳烃是碳生长的主要来源。Pol 等^[5]以高压釜为反应器将 PE 转化为 CNTs 和 CSs,材料在锂电化学电池中表现出良好的性能。Gong 等^[6]以 OMMT 为模板,将混合塑料转化为 PCNs,材料对 MB 具有良好的吸附性。

随着社会的发展,纺织、皮革、造纸、化妆品、塑料等行业每年都会排放大量的废水,对环境 and 人体健康造成了不良影响^[7]。目前,许多技术已应用于印染废水的降解,如膜降解^[8]、吸附^[9]、化学降解^[10]以及不同方法的联合处理,其中吸附技术是很有前途的污水处理技术,对印染废水有很高的处理效率。

笔者以塑料为碳源、改性煤矸石为载体,制备了碳吸附型材料。以有机染料亚甲基蓝(MB)为模拟污染物,对材料吸附性能进行测试,同时对该吸附过程进行拟合。

收稿日期:2019-07-03;修回日期:2020-03-12

作者简介:张晓婉(1993-),女,硕士研究生,研究方向为无机材料,zhangxiaowanbxd@163.com;李巧玲(1965-),女,博士后,教授,博士生导师,研究方向为无机纳米材料,通讯联系人,qiaolingl@163.com。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验所用的煤矸石取自山西省太原市东山煤矿;塑料粉末(PP、LDPE、HDPE、PS、PET、PVC)、氯化锌(分析纯)均购自国药集团化学试剂有限公司。

1.2 材料制备

1.2.1 改性煤矸石的制备

10 g 煤矸石中加入质量分数为 30% 的 $ZnCl_2$ 溶液(液固比为 10 mL/g),磁力搅拌 2 h 后陈化 24 h,过滤后在马弗炉中 550℃ 煅烧 2 h,室温下冷却后用一定浓度的盐酸在 80℃ 下加热回流酸化 1 h,水洗至中性后干燥。

1.2.2 多孔碳材料的制备

将 8 g 改性煤矸石和 2 g 混合塑料混合并研磨后,在 Ar 气氛的管式炉中 700℃ 反应 10 min,冷却后将样品和氢氟酸混合后磁力搅拌 72 h,用去离子水洗至中性后 50℃ 真空干燥 12 h,得到的样品用一定浓度的 KOH 溶液浸泡 24 h,在 Ar 气氛的管式炉中 600℃ 活化 1 h,冷却后用 1.2 mol/L 的盐酸和去离子水洗至中性,50℃ 真空干燥 12 h,得最终产物多孔碳材料(porous carbon material, PCM)。

1.3 碳材料的表征

利用 SU-1500 型扫描电子显微镜(日本 Hitachi 公司生产)对样品进行表征;利用 X-射线衍射仪对样品进行表征,实验条件:Cu $K\alpha$ ($\lambda = 0.154\ 08\ \text{nm}$) 为辐射源,管电压为 40 kV,管电流为 100 mA,衍射角(2θ)范围为 10~80°,扫描速率为 5°/min;利用傅里叶红外光谱仪对样品的组成元素、结构等信息进行分析;利用美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP-2020 型全自动物理吸附仪对催化剂进行比表面和孔隙度等性质进行分析,样品首先在 150℃ 条件下进行真空脱气 6 h,在 -196℃ 环境下进行氮气吸附/脱附检测,实验结果通过 BET、BJH 以及 t-plot 模型方法进行理论计算;利用 721 型紫外-可见分光光度计对亚甲基蓝的吸光度进行检测。

1.4 吸附试验

准确称取 1.0 g 亚甲基蓝(MB),配成质量浓度为 1 000 mg/L 的 MB 溶液,进一步稀释得到质量浓度分别为 20、30、50、100、150、200、250 mg/L 的 MB 溶液。用移液管分别取出 50 mL 各质量浓度的 MB 溶液,置于 100 mL 的聚乙烯杯中,分别加入 10 mg 称好的碳材料;将聚乙烯杯放在磁力搅拌器上搅拌 240 min 后,吸出 3 mL 溶液,过滤并稀释到合适质量

浓度,用 721 型紫外-可见分光光度计测定吸光度,进行 3 次平行实验。

取质量浓度为 100 mg/L 的亚甲基蓝溶液 50 mL,置于 100 mL 的聚乙烯杯中,加入 10 mg 称好的碳材料,将聚乙烯杯放在磁力搅拌器上搅拌,每隔 20 min 吸出 3 mL 溶液,过滤并稀释到合适质量浓度,用 721 型紫外-可见分光光度计测定吸光度,进行 3 次平行实验。MB 溶液的质量浓度通过绘制标准曲线得到的线性回归方程进行计算,从而计算其吸附量和降解率:

$$q_t = [(c_0 - c_t)V]/m \quad (1)$$

$$\eta = [(c_0 - c_t)/c_0] \times 100\% \quad (2)$$

式中: q_t 为 t 时刻材料的吸附量,mg/g; c_0 为亚甲基蓝溶液初始质量浓度,mg/L; c_t 为 t 时刻溶液中剩余的亚甲基蓝溶液的质量浓度,mg/L; V 为模拟废水体积,L; m 为吸附剂质量,g; η 为降解率。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

碳材料活化前后的 SEM 图如图 1 所示。

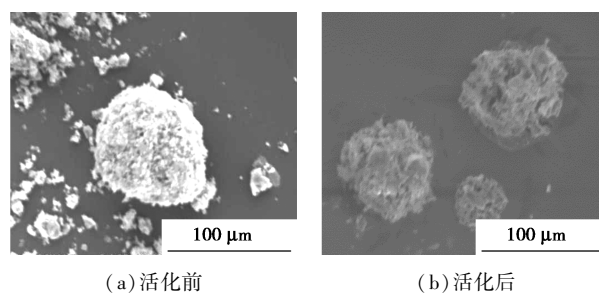


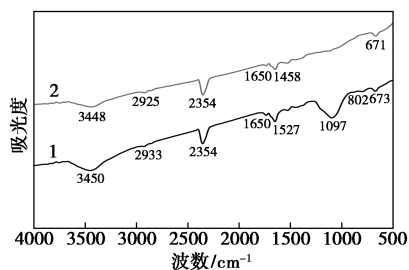
图 1 活化前后样品的 SEM 图

从图 1(a)中可以看出,活化前样品呈现类球状,表面粗糙多孔,这归结于前期煤矸石的活化过程,氯化锌在高温下具有催化脱水作用,使煤矸石中的氢、氧原子以水蒸汽的形式分离出来,水蒸汽的冲击作用使得煤矸石中原子间的距离增大而形成孔道;同时液态氯化锌具有浸润作用,煤矸石在煅烧过程中微晶结构开始形成,晶群间的缝隙在热解条件下极易靠拢收缩,而氯化锌在缝隙出现后及时进入,为孔道的形成提供了有利条件;且在酸处理过程中, Al_2O_3 以及可溶性杂质溶出使得煤矸石变得疏松多孔。由图 1(b)中可以看出,KOH 活化后样品的形貌仍保持类球状,表面较活化前出现了更多的孔隙结构,主要归因于 KOH 的活化作用:一方面,KOH 与塑料形成的碳反应生成 CO_2 和 CO ,从基体溢出起到造孔作用^[6];另一方面,KOH 与除模板后残余

的煤矸石中的主要成分 SiO_2 和 Al_2O_3 反应生成更多孔隙,从而使吸附位点增加,提高其吸附量。

2.2 FT-IR 分析

活化前后样品的 FT-IR 谱图如图 2 所示。



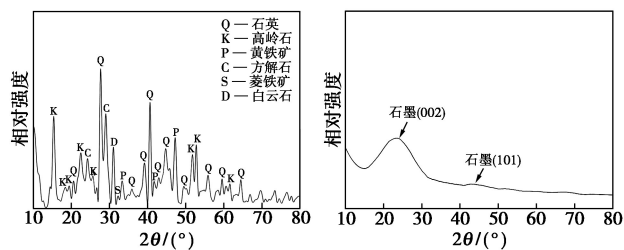
1—活化前;2—活化后

图 2 活化前后样品的 FT-IR 图

由图 2 中可以看出,活化前的样品在 3450 cm^{-1} 处的峰对应缔合状态下一OH 的伸缩振动; 2933 cm^{-1} 和 673 cm^{-1} 处的峰分别对应— CH_2 和烷基的伸缩振动,是样品中残留的原有煤矸石中的有机物成分^[11]; 2354 cm^{-1} 处的峰对应 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动,这是部分碳组分氧化产生大量空穴,吸附了大量 CO_2 所致; 1650 cm^{-1} 处的峰对应— $\text{C}=\text{C}$ —键的伸缩振动; 1527 cm^{-1} 处的峰对应— $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动; 1097 cm^{-1} 处的峰对应 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的不对称伸缩振动^[12]; 802 cm^{-1} 处为 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 的振动峰^[13],可见煤矸石在改性和除模板阶段并未完全将其去除。活化后样品中主要有—OH (3448 cm^{-1})、— $\text{C}=\text{C}$ — (1650 cm^{-1}) 和— $\text{C}=\text{O}$ (1458 cm^{-1}) 的伸缩振动,这不仅使样品具有亲水性,而且是 MB 分子吸附的活性位点^[14],代表与煤矸石中主要含铝矿物高岭石 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 和 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 振动相关的吸收峰 (1097 cm^{-1} 和 802 cm^{-1}) 消失,说明在活化过程中的 KOH 的造孔作用表现在两方面:一方面与碳反应生成的气体起到造孔作用;另一方面与残余煤矸石中的主要成分 SiO_2 和 Al_2O_3 反应生成更多孔隙,增加吸附位点,煤矸石模板被完全去除。

2.3 XRD 分析

样品活化前后的 XRD 谱图如图 3 所示。



(a) 活化前

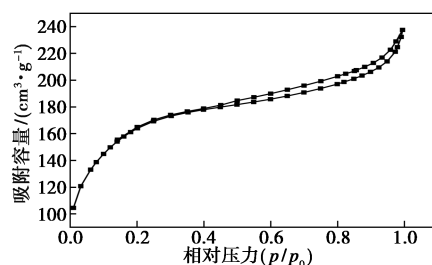
(b) 活化后

图 3 活化前后样品的 XRD 图

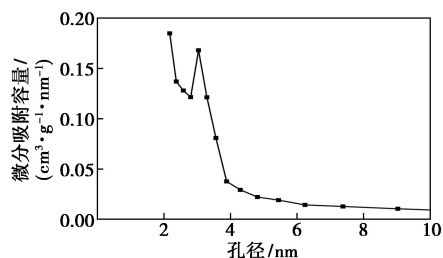
由图 3(a) 中可知,活化前样品的主要成分为石英 (SiO_2) 和高岭石 ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$), 含有少量的黄铁矿 (FeS_2)、方解石 (六方晶系 CaCO_3)、菱铁矿 (六方晶系 FeCO_3) 和白云石 [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$]。由图 3(b) 中可以看出,样品活化后在 2θ 为 26.3° 和 43.2° 处出现 2 个宽的衍射峰,分别对应石墨典型的 (002) 和 (101) 晶面,表明活化后的材料具有一定的石墨化程度^[14]。没有石英、高岭石等特征衍射峰,表明活化后煤矸石模板被完全去除,与红外表征结果一致。

2.4 N_2 吸脱附测试

活化后样品的 N_2 吸脱附等温线和孔径分布图如图 4 所示。



(a) N_2 吸脱附等温线



(b) 孔径分布图

图 4 活化后样品的 N_2 吸脱附等温线和孔径分布图

由图 4(a) 可以看出, N_2 吸脱附等温线呈现 IV 型特征,在 $p/p_0=0.2\sim 1.0$ 处出现 H4 型滞后环,说明所制备的材料有介孔存在。从图 4(b) 中可以看出,样品的孔径多集中在 3 nm 处,以介孔结构为主,这与 N_2 吸脱附曲线的结果一致。通过 BET 法计算得到的比表面积为 $535.2107\text{ m}^2/\text{g}$,总孔体积为 $0.3675\text{ cm}^3/\text{g}$ 。

3 碳材料吸附性能研究

3.1 吸附动力学研究

材料对 MB ($C_0=100\text{ mg/L}$) 的降解率随时间变化情况如图 5 所示。由图 5 可以看出,前 80 min 材料对 MB 的降解率变化较快,主要是因为初始阶段

溶液中 MB 的质量浓度较高,且材料中大量的 MB 吸附位点未被占据,材料本体和溶液主体之间存在浓度差,推动了 MB 吸附的进行;80~120 min 之间随着反应的进行,材料中的活性位点逐渐被占据且浓度差减小,故而降解率逐渐变缓;120 min 后材料对 MB 的降解率基本保持不变,即达吸附平衡状态。根据式(1)和式(2)可计算出制备的材料 240 min 内对 MB($C_0=100\text{ mg/L}$)的吸附量达 498.35 mg/g,降解率达 99.67%。

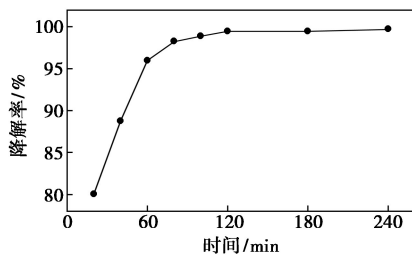


图5 MB 降解率随时间的变化情况

为探究该吸附过程的吸附类型,通过准一级和准二级动力学模型对吸附数据进行拟合,准一级动力学是以物理吸附为基础而建立的,其表达式为:

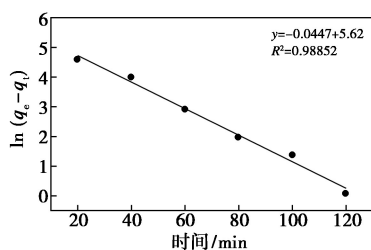
$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

准二级动力学是以化学吸附为基础而建立的,其表达式为:

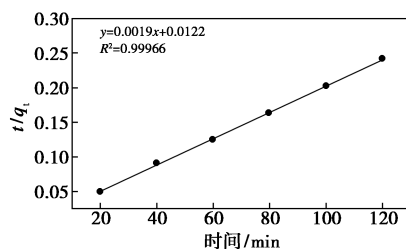
$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e$$

式中: q_t 为 t 时刻材料的吸附量,mg/g; q_e 为平衡时刻材料的吸附量,mg/g; k_1 为准一级吸附速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$ 。

准一级和准二级动力学拟合曲线如图6所示。



(a) 准一级动力学拟合曲线



(b) 准二级动力学拟合曲线

图6 吸附动力学分析图

从图6中可以看出,准一级动力学的线性拟合相关系数 R^2 为 0.988 52,准二级动力学的线性拟合相关系数 R^2 为 0.999 66,二者均有较好的拟合效果,但准二级动力学模型可以更好地描述材料对 MB 的吸附过程,即碳材料对 MB 的吸附以化学吸附为主,其吸附方式可能存在孔隙吸附(物理吸附)、电子转移、氢键作用和 $\pi-\pi$ 键的相互作用等^[14]。

3.2 吸附等温线分析

通常采用 Langmuir 和 Freundlich 2 种吸附等温线模型对吸附过程进行拟合。

Langmuir 等温线模型假设固体表面是均匀的,对分子只作单分子层吸附,其线性表达式为:

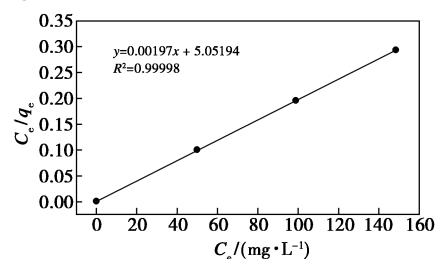
$$c_e/q_e = 1/q_m K_L + c_e/q_m$$

Freundlich 等温线模型假设固体吸附剂表面的热分布是不均匀的,不局限于单层吸附,其线性表达式为:

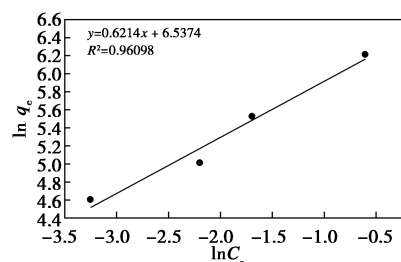
$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \ln c_e$$

式中: c_e 为平衡时刻溶液的质量浓度,mg/L; q_e 为平衡时刻材料的吸附量,mg/g; q_m 为材料的最大吸附量,mg/g; K_L 为 Langmuir 平衡常数,L/mg; K_F 为 Freundlich 常数。

Langmuir 和 Freundlich 拟合曲线如图7所示。



(a) Langmuir 拟合曲线



(b) Freundlich 拟合曲线

图7 吸附等温线分析

从图7中可以看出,Langmuir 等温吸附模型的线性拟合相关系数 R^2 为 0.999 98, Freundlich 等温吸附模型的线性拟合相关系数 R^2 为 0.960 98,由此可知,Langmuir 等温吸附模型能够更好地描述制备的碳材料对 MB 的吸附过程,即该吸附过程为单分子层吸附。

4 结论

(1) 以改性煤矸石为模板、混合塑料为碳源、KOH 为活化剂制备碳材料, 其比表面积为 535.210 7 m²/g, 总孔体积为 0.367 5 cm³/g, 孔径集中在 3 nm 处, 240 min 内对 MB (C₀ = 100 mg/L) 的吸附量达 498.35 mg/g, 降解率达 99.67%。

(2) 制备的碳材料对 MB 的吸附作用以化学吸附为主, 吸附过程为单分子层吸附。

参考文献

- [1] Lu Xinwei, Shi Dongqi, Chen Jianlong. Sorption of Cu²⁺ and Co²⁺ using zeolite synthesized from coal gangue: Isotherm and kinetic studies [J]. Environ Earth Sci, 2017, 76: 591-600.
- [2] 王丹萍, 李巧玲, 费少雷, 等. 改性煤矸石/TiO₂ 复合材料的制备及其光催化性能 [J]. 化工新型材料, 2016, 44(1): 52-58.
- [3] 李尉卿, 崔淑敏. 硫酸-高压蒸汽法活化煤矸石制作吸附材料的研究 [J]. 粉煤灰综合利用, 2004, 30(6): 32-34.
- [4] Ma J L, Liu J, Song J F, et al. Pressurized carbonization of mixed plastics into porous carbon sheets on magnesium oxide [J]. RSC Advances, 2018, 8(5): 2469-2476.
- [5] Pol V G, Thackeray M M. Spherical carbon particles and carbon nanotubes prepared by autogenic reactions: Evaluation as anodes in lithium electrochemical cells [J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4: 1904-1912.
- [6] Gong Jiang, Beata Michalkiewicz, Chen Xuecheng, et al. Sustainable conversion of mixed plastics into porous carbon nanosheets with high performances in uptake of carbon dioxide and storage of hydrogen [J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2014, 2: 2837-2844.
- [7] Dou Ruyan, Ma Jianfeng, Huang Daiqin, et al. Bisulfite assisted photocatalytic degradation of methylene blue by Ni-Fe-Mn oxide from MnO₄ intercalated LDH [J]. Applied Clay Science, 2018, 161: 235-241.
- [8] Zhang Yuqing, Wei Song, Hu Yanhua, et al. Membrane technology in wastewater treatment enhanced by functional nanomaterials [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 197(1): 339-348.
- [9] Shan Ranran, Yan Liangguo, Yang Yanming, et al. Highly efficient removal of three red dyes by adsorption onto Mg-Al-layered double hydroxide [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 21: 561-568.
- [10] Zhao Depeng, Wu Xiang. Nanoparticles assembled SnO₂ nanosheet photocatalysts for wastewater purification [J]. Materials Letters, 2018, 210: 354-357.
- [11] 邓军, 李贝, 肖旸, 等. 基于热重-傅里叶红外光谱联用的煤矸石自燃特性及微观表征 [J]. 西安科技大学学报, 2017, 37(1): 1-6.
- [12] 王丹萍. 改性煤矸石/TiO₂ 复合材料的制备及其光催化性能的研究 [D]. 太原: 中北大学, 2015.
- [13] 崔丽, 郭彦霞, 曹丽琼, 等. 活化煤矸石酸浸过程中金属离子的溶出 [J]. 煤炭转化, 2016, 39(3): 86-91.
- [14] Gong Jiang, Liu Jie, Chen Xuecheng, et al. Converting "real world" mixed waste plastics into porous carbon nanosheet with excellent performance in adsorption of organic dye from wastewater [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3: 341-351. ■

科莱恩与 Floreon 合作将高性能生物聚合物应用扩展到更多市场

近日, 科莱恩添加剂业务与 Floreon-转化包装有限公司 (Floren-Transforming Packaging Limited) 宣布了一项新的合作, 将在保留生物聚合物环保特性的同时进一步扩展其使用性能和市场潜力。

本次合作将科莱恩添加剂的优势与 Floreon 专有材料解决方案相结合, 旨在为塑料制造商和品牌所有者提供更多可能性, 将生物聚合物作为一种可行的、低碳足迹替代品取代石化塑料, 既可用于制造一次性塑料制品, 也可用于制造耐久型塑料制品。多个市场领域将受益于这些增强性能的新材料, 包括刚性和柔性包装、电气和电子设备、卫生产品、消费品以及汽车。

Floreon 开发和营销以聚乳酸 (PLA) 为基础的专有技术混合物, 含有 70%-90% 的可再生植物原料, 因此含有植物从大气中获取的碳。它们通常比传统的 PLA 机械强度更高, 可以在加工过程中节省大量能源。Floreon 混合物既可循环回收, 也可用工业降解方法来降解。这种特性使 Floreon 材料在有些应用方面有重要价值, 例如材料因沾上食物废弃物和有机物而无法用工业方法回收的应用领域。

科莱恩拥有行业领先的可持续性添加剂产品组合, 包括多种生物基添加剂, 可以为塑料价值链用户可靠地提供高性能和可持续性。(童之渝)