



# 废弃物衍生多孔炭的制备及对 CO<sub>2</sub> 吸附性能 研究综合实验设计

王夫美, 侯艺航, 曾亚军, 邹一乐, 沈伯雄, 张芝昆, 许连飞

(河北工业大学 能源与环境工程学院, 天津 300401)

**摘要:** 为强化学生对固体废物资源化处理以及以废制废的环保意识, 在双碳背景下, 设计了以固体废物为原材料制备多孔炭应用于 CO<sub>2</sub> 吸附分离研究的综合实验。首先分别以生活垃圾和玉米芯为原材料制备了热解炭, 并利用 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 活化得到多孔炭吸附材料; 然后采用孔结构分析、扫描电子显微镜和傅里叶变换红外光谱对材料进行了综合表征分析, 研究了多孔炭吸附分离 CO<sub>2</sub> 性能。该实验涉及固体废物基多孔炭材料制备、表征测试和吸附性能探究等多个环节, 将基础教学内容与科研热点有机结合, 培养学生创新意识, 提升学生的综合实践能力及解决实际问题能力。

**关键词:** 生活垃圾; 农业废弃物; 多孔炭; CO<sub>2</sub> 吸附; 综合实验

中图分类号: X705

文献标志码: A

DOI: 10.12179/1672-4550.20230081

## Comprehensive Experiments on the Preparation of Waste-derived Porous Carbon and the Study of CO<sub>2</sub> Adsorption Performance

WANG Fumei, HOU Yihang, ZENG Yajun, ZOU Yile, SHEN Boxiong, ZHANG Zhikun, XU Lianfei

(School of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China)

**Abstract:** In order to strengthen students' awareness of resource recovery of solid waste and treating the wastes with wastes, a comprehensive experiment on the preparation, characterization and adsorption performance of porous biocarbon from solid waste was designed under the background of dual carbon. First, the porous biocarbon was prepared from municipal solid waste and biomass corncobs through K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activation. Then, the porous biocarbon materials were comprehensively characterized and analyzed by pore structure analysis, scanning electron microscopy and fourier transform infrared spectroscopy, and the CO<sub>2</sub> adsorption performance of the samples was studied. The experiment includes porous biocarbon material preparation, characterizations and adsorption performance exploration, which is conducive to enforcing the students' understanding of resource recovery of solid waste, developing the innovative consciousness and improving comprehensive practical ability and ability to solve practical problems.

**Key words:** municipal solid waste; agricultural waste; porous biocarbon; CO<sub>2</sub> adsorption; comprehensive experiment

随着经济的发展和人口的快速增长, 固体废弃物的治理已经成为公认的环境问题<sup>[1]</sup>。固体有机废物热解技术不仅可以使固体废物减容、减量, 而且可以实现固体有机废物的资源化利用, 因而近年来受到广泛关注<sup>[2-3]</sup>。热解过程产生的副产品有热解油、热解气和热解炭, 均为再生能源。其中, 热解炭具有良好的孔隙结构、比表面积大、化学稳定性和热稳定性高以及丰富的原材料来源

等特点, 还具有良好的吸附容量、吸附选择性、吸附循环性以及快速的吸附速率等优点, 被认为是活性炭的最佳替代品<sup>[4]</sup>。基于热解炭材料在吸附分离方面展现出的巨大应用潜力, 已成为新型碳吸附材料开发的重要研究方向。

研究表明, 生物质原料经过简单炭化和活化制备的多孔炭具有良好的 CO<sub>2</sub> 吸附性能。生物质原料种类繁多, 包括农林废弃物<sup>[5-7]</sup>和有机废

收稿日期: 2023-02-18; 修回日期: 2023-06-27

基金项目: 河北省自然科学基金(E2022202188); 2020年河北工业大学本科教育教学改革研究项目(202003015); 2020年河北省高等教育教学改革研究与实践项目(2020GJJG677)。

作者简介: 王夫美(1986-), 女, 博士, 副教授, 主要从事大气污染控制、环境污染生态修复、固体废物资源化技术方面的研究。E-mail: 2015026@hebut.edu.cn

料<sup>[8-9]</sup>等。文献[10]以有机包装废料为原料制备多孔炭,经测试其CO<sub>2</sub>吸附容量为5.33 mmol/g(100 kPa, 0 ℃)和4.24 mmol/g(100 kPa, 25 ℃),并且CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>的气体选择性为16。文献[11]分别采用甘蔗渣和尿素作为碳源和氮源,活化制备氮掺杂多孔炭,该炭材料孔结构以孔径小于1 nm的微孔为主,并具有0.6%~3.34%的含氮量,其在25 ℃、100 kPa下最高CO<sub>2</sub>吸附容量达到了4.80 mmol/g。文献[12]以稻壳为原料通过碳化和KOH活化制备活性炭,并利用壳聚糖作为氮源进行表面改性,CO<sub>2</sub>吸附性能在0 ℃和0.1 MPa下为5.83 mmol/g,在25 ℃下为3.68 mmol/g。文献[13]利用椰子壳制备了颗粒状活性炭,并且用H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>或ZnCl<sub>2</sub>进行活化,活化之后在压力为100 kPa和15 kPa下,对CO<sub>2</sub>的吸附容量分别为2.67 mmol/cm<sup>3</sup>和1.17 mmol/cm<sup>3</sup>。文献[14]研究发现核桃壳制备的活性炭在0.13 MPa和20 ℃下对CO<sub>2</sub>的吸附容量为1.58 mmol/g。文献[15]将竹子和固体废渣炭化后得到0.7~1.0 nm的超微孔活性炭,在20 ℃和1 MPa下,对CO<sub>2</sub>的吸附容量为3.40 mmol/g。因此,以生物质为原料制备多孔炭具有巨大的选择空间和廉价资源,用于CO<sub>2</sub>的吸附脱除具有重要意义。

本实验分别以生活垃圾和玉米芯为原材料,通过无氧条件下热解的方法制备热解炭,再通过采用K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>活化改性热解炭,提高热解炭的孔结构性质和表面官能团,实验还进一步对多孔碳材料进行了综合表征和CO<sub>2</sub>吸附性能测试。实验过程包括材料制备、物理改性、材料结构和形貌表征分析、吸附性能测试及分析等内容,具体实验流程图如图1所示。在本实验过程中,以典型的两类固体废弃物生活垃圾和玉米芯为碳源,通过热解技术对废弃物进行了资源化再利用。生活垃圾传统处置中以焚烧和填埋为主,尽管焚烧能够获得热能,但也需要消耗部分辅助燃烧的能源物质如煤粉等,且焚烧烟气中含有大量CO<sub>2</sub>以及其他有毒有害污染物;填埋需要占用大量土地且产生的填埋气中有5%~35%为CO<sub>2</sub>气体。而热解技术可以采用低温加热方式,通过控制热解条件,产生少量的气体,获得大量的固体炭黑材料。因此,本实验方案中热解技术节省了处理废弃物的能源消耗,产生的温室气体CO<sub>2</sub>量大大减少甚至不产生,且获得的高吸附性能的炭黑材料可应用于吸附CO<sub>2</sub>,实现节能降碳目的。

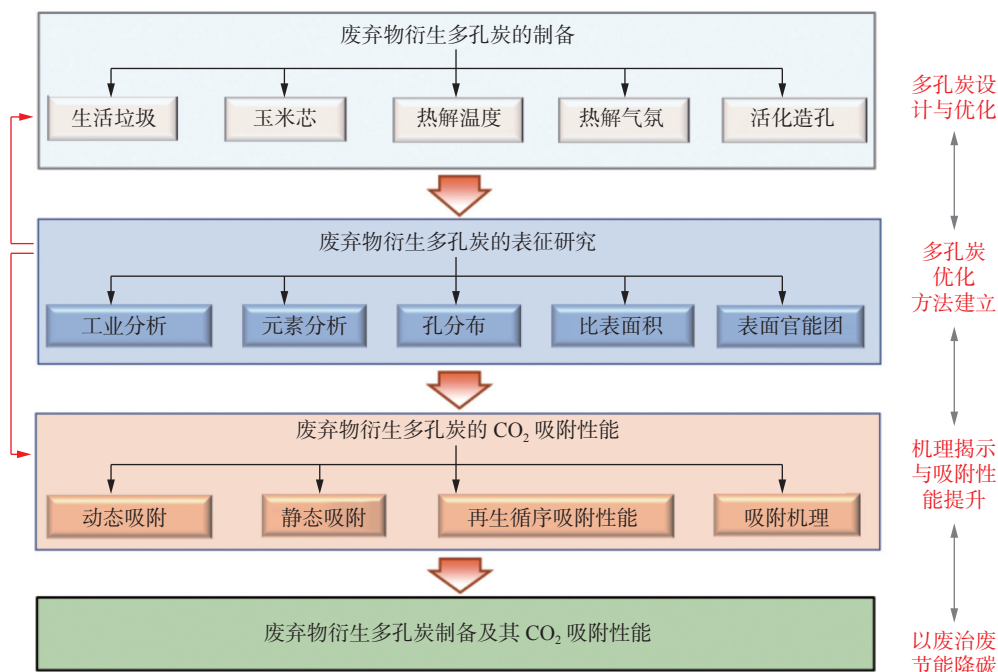


图1 本实验流程图

本实验设计以CO<sub>2</sub>吸附脱除的实际应用问题为切入点,在双碳背景下,响应国家碳减排以及

“以废治废”环保理念,内容新颖,操作简便可行,将此实验引入环境科学与工程相关专业固体

废弃物处理处置综合实验教学课程,可培养学生多方面的实践操作能力、分析问题能力、创新思维和科研能力。

## 1 试剂与仪器

**主要试剂:**实验所用的城市生活垃圾取自天津市某垃圾中转站,挑选出其中的无机组分后的城市有机垃圾。玉米芯取自河北省农业产地。K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、浓盐酸(分析纯)购自天津市科密欧化学试剂有限公司, N<sub>2</sub>(99.999%)、CO<sub>2</sub>(99.990%)购自天津百思达气体有限公司。

**主要仪器:**电子天平购自梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司,鼓风干燥箱购自上海一恒科学仪器有限公司,磁力搅拌器购自艾卡(广州)仪器设备有限公司,管式炉购自天津市中环实验电炉有限公司,元素分析仪(vario EL CUBE)购自德国elementar公司,同步热重分析仪购自美国TA Instruments有限公司。还选用了全自动比表面和孔径度分析仪(美国麦克ASAP 2020分析仪),场发射扫描电镜(荷兰飞纳),傅里叶变换红外仪(Thermo Nicolet iS5)。

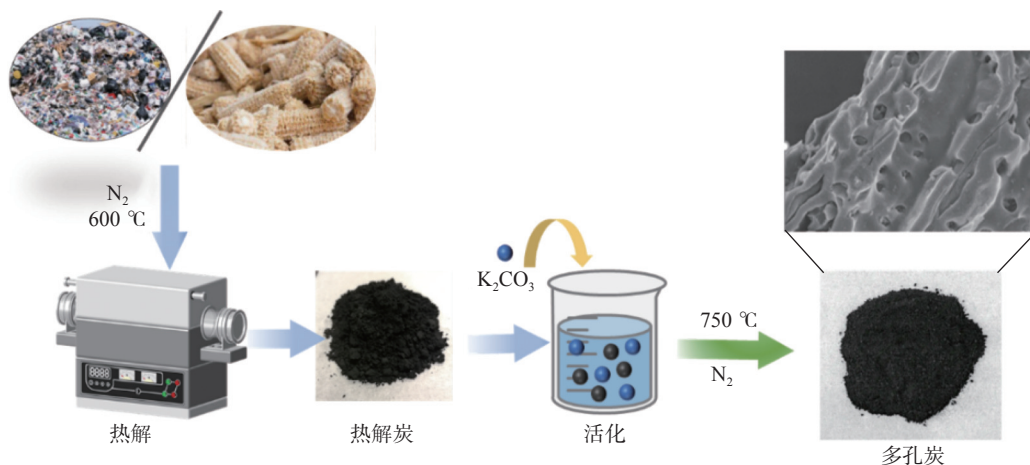


图2 废弃物衍生多孔炭材料的制备流程图

## 2.2 吸附性能测试

利用热重分析仪(thermal gravimetric analyzer, TGA)测试样品在环境压力下的CO<sub>2</sub>吸附性能。将10 mg多孔炭样品在氮气氛围(100 mL/min)中于120 °C条件脱气60 min,以除去吸附的杂质和水分;然后降温至吸附温度25 °C,将氮气替换为相同流速的模拟烟气(15%CO<sub>2</sub>和85%N<sub>2</sub>)或纯CO<sub>2</sub>,吸附90 min。在相同的操作下,利用热重分

## 2 实验方法

### 2.1 多孔炭材料制备

#### 1) 热解炭制备

将生活垃圾和玉米芯用去离子水反复冲洗,烘干并粉碎成60~100目颗粒,再将破碎样品放入长160 mm、内径30 mm的热解石英管中;在氮气(200 mL/min)保护下,温控炉以5 °C/min加热到600 °C,保持温度热解1.5 h,再在氮气的保护下冷却到室温;得到的生活垃圾热解炭记为WC,玉米芯热解炭记为CC。

#### 2) 活化

将上述热解炭与K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>以质量比1:1进行混合并搅拌6 h,在恒温干燥箱中以105 °C干燥12 h;干燥后的混合物研磨成粉末并在氮气氛围(400 mL/min)中以5 °C/min的升温速率加热到750 °C恒温1.5 h;将活化后的材料用1 mol/L的盐酸和去离子水清洗,直到滤液的pH值约为7;得到多孔炭分别记为WCH和CCH。具体制备流程如图2所示。

析仪测试样品在25 °C下纯CO<sub>2</sub>中的循环再生能力。

### 2.3 分析表征

用元素分析仪进行元素分析。热解炭样品的比表面积( $S_{\text{BET}}$ )、总孔容积( $V_{\text{total}}$ )和微孔容积( $V_{\text{micro}}$ )测试以N<sub>2</sub>为吸附质,在-196 °C对各种样品进行表征。傅里叶变换红外仪用于测量样品表面的官能团变化。SEM图像表征样品的表面形态。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 工业分析与元素分析

生活垃圾和玉米芯样品的工业分析和元素分析如表 1 所示。表中两种原材料的工业分析和元素表现出明显差异性。原材料水分差别不大,这可能是由于原材料在热解前在空气中充分干燥。两种原材料的挥发分所占比例均较高,然而生活垃圾的灰分很高,玉米芯灰分较低。两种原材料

含有的固定碳也有明显差别,玉米芯中固定碳更高。元素分析表明玉米芯的碳元素含量较高达到 81.6 wt.%。其次,含量较高的为氧元素,生活垃圾中存在低含量的 N、S 和 Cl 元素,而玉米芯中仅含有微量 N 元素。原材料中的氮元素在热解过程中可以形成对二氧化碳有重要吸附作用的含氮官能团,这些官能团有利于化学吸附二氧化碳<sup>[11]</sup>。Cl 和 S 元素一般认为对 CO<sub>2</sub> 吸附去除影响不大,因而不作为 CO<sub>2</sub> 吸附的影响因素。

表 1 生活垃圾和玉米芯样品的工业分析和元素分析

样品	工业分析/(wt.%)				元素分析/(wt.%)					
	Moisture	Volatile	Ash	FC	C	H	O	N	S	Cl
生活垃圾	1.7	50.1	40.8	9.4	48.4	12.2	36.5	1.8	0.2	0.9
玉米芯	0.1	63.5	7.9	28.5	81.6	3.2	14.8	0.4	0	0

#### 3.2 结构和形貌分析

生活垃圾和玉米芯热解得到的热解炭 WC 和 CC 以及改性后的多孔炭 WCH 和 CCH 样品的 SEM 图像如图 3 所示。由图 3 可知,原始热解炭 WC 和 CC 样品表面孔隙结构不发达,表面比较光滑,

未观察到明显的孔隙结构。经过 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 活化之后,两种热解炭 WCH 和 CCH 样品表面产生了大量的孔隙,形成多孔炭结构。这主要由于活化过程产生了大量的气体(CO<sub>2</sub>、CO 和气态 K),这些气体在碳结构中发生扩散和插层形成了丰富的孔隙结构<sup>[16]</sup>。

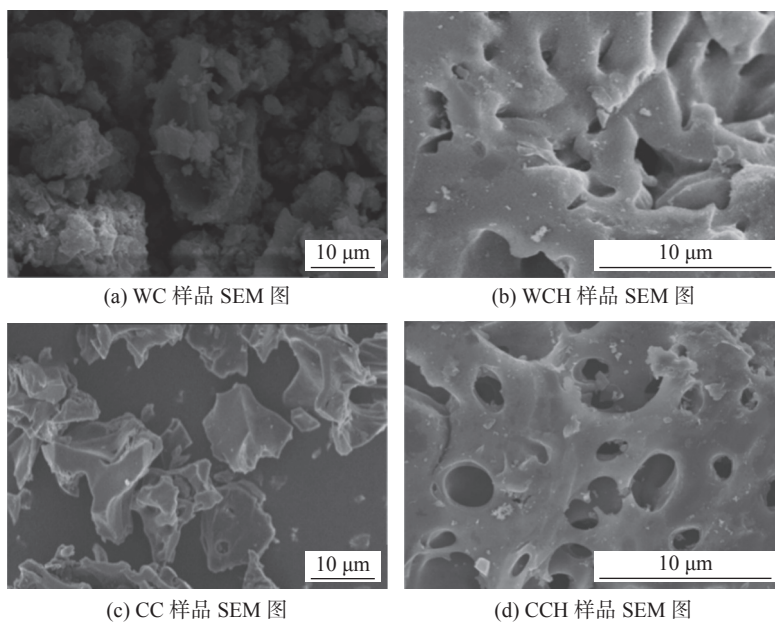


图 3 热解炭与改性热解炭的 SEM 图

不同热解样品的  $S_{\text{BET}}$ 、 $V_{\text{total}}$  和  $V_{\text{micro}}$  参数如表 2 所示。由表可知,直接热解获得的热解炭的总比表面积均较小,孔结构不明显,与 SEM 结果一致。经过 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 活化处理后热解炭的比表面积大幅度增大,分别为 WCH 样品 648.100 m<sup>2</sup>/g 和 CCH 样品 897.400 m<sup>2</sup>/g。孔结构性质也明显提高,

两种多孔炭材料总孔容相近,分别为 0.620 cm<sup>3</sup>/g 和 0.670 cm<sup>3</sup>/g,生活垃圾热解炭微孔比例为 46.8%,玉米芯热解炭 CCH 样品的微孔孔容更大,占总孔容的 67.2%,说明玉米芯热解炭含有更多微孔结构。微孔容积、孔容积和比表面积对 CO<sub>2</sub> 的吸附具有重要的影响作用,特别是微孔容积被广泛认

为是CO<sub>2</sub>物理吸附的吸附位点<sup>[17]</sup>。生活垃圾衍生多孔炭材料的比表面积和孔较少的原因可能是由于生活垃圾中灰分太多,热解过程堵塞材料孔隙。

表2 热解炭样品的比表面积和孔性质

样品	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro}}/V_{\text{total}}$
WC	4.300	0.001	0.021	0.048
CC	2.600	—	—	—
WCH	648.100	0.290	0.620	0.468
CCH	897.400	0.450	0.670	0.672

### 3.3 红外分析

为了研究样品表面存在的官能团,采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)对样品进行表征分析。如图4所示,改性玉米芯热解炭中出现3 426、2 930、1 581、1 385  $\text{cm}^{-1}$ 峰值,分别归因于O—H伸缩振动、饱和C—H伸缩振动、C=C基团和烷烃C—H弯曲振动;位于1 090  $\text{cm}^{-1}$ 峰值为C—O—C的对称伸缩振动<sup>[18]</sup>;另外,位于876~747  $\text{cm}^{-1}$ 峰值可能归因于芳香环边缘的C—H基团<sup>[5,19]</sup>。改性生活垃圾热解炭的光谱较CCH的光谱有所不同,位于3 128  $\text{cm}^{-1}$ 和1 471  $\text{cm}^{-1}$ 归属于C—H伸缩振动<sup>[20]</sup>;位于1 630  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰归属于C=O伸缩振动<sup>[21]</sup>。可知,两种多孔炭表面官能团类似,均未出现含氮含硫含氯官能团,这可能由于样品中氮、硫、氯含量太低导致未检出。

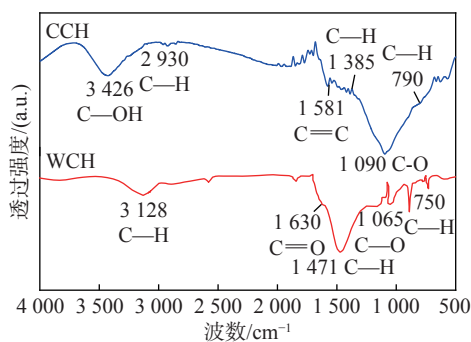


图4 样品WCH和CCH的FT-IR光谱

### 3.4 CO<sub>2</sub>吸附性能

对两种多孔炭样品在25℃和0.1 MPa下的静态CO<sub>2</sub>吸附性能进行了研究,如图5所示,显示了两个样品在不同CO<sub>2</sub>气氛下的CO<sub>2</sub>吸附量。纯CO<sub>2</sub>气氛下,所制备得到的玉米芯基多孔炭具有最佳的CO<sub>2</sub>吸附量,约3.40 mmol/g,相比生活垃圾衍生多孔炭CO<sub>2</sub>吸附量较低,约1.50 mmol/g。结合孔结构和FT-IR结果,两种多孔炭样品表面

官能团类似,但是,吸附容量差别较大,说明这两种多孔炭样品CO<sub>2</sub>吸附主要取决于材料的比表面积和孔结构。生活垃圾衍生多孔炭比表面积小、微孔少是导致WCH样品CO<sub>2</sub>吸附容量低的主要原因。在模拟烟气15%CO<sub>2</sub>+85%N<sub>2</sub>气氛下,两种多孔炭样品的CO<sub>2</sub>吸附量均出现大幅度下降,吸附约15 min完成吸附平衡,CO<sub>2</sub>吸附量分别约为0.30 mmol/g和0.19 mmol/g。这主要由于模拟烟气中CO<sub>2</sub>的分压是吸附过程的热力学驱动力,烟气中CO<sub>2</sub>分压降低导致样品的吸附量下降<sup>[22]</sup>。

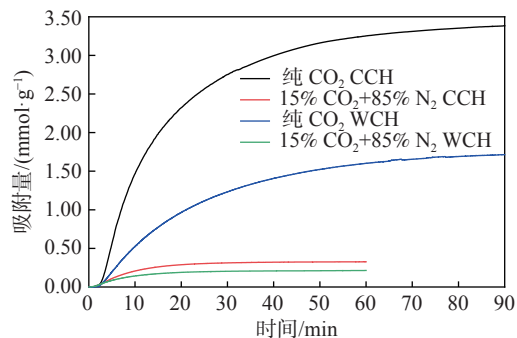


图5 25℃时样品CCH和WCH的CO<sub>2</sub>吸附性能

### 3.5 多孔炭可再生性

在CO<sub>2</sub>捕集的实际应用中,材料的循环利用性是评价吸附材料性能的重要指标。玉米芯基多孔炭材料经过3次循环再生后的CO<sub>2</sub>吸附量如图6所示。结果显示,CCH样品的3次循环吸附性能基本保持不变,CO<sub>2</sub>吸附性能较稳定,表明固体废物衍生多孔炭吸附材料具有优异的再生能力和稳定性。

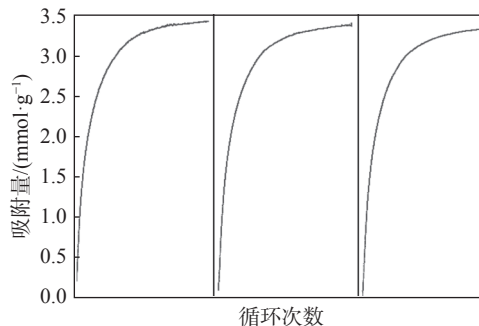


图6 样品CCH多孔炭CO<sub>2</sub>吸附循环曲线

## 4 结束语

基于固体废物资源化以及双碳目标,本实验设计制备了固体废物衍生多孔炭吸附材料,并对材料进行表征,CO<sub>2</sub>吸附性能测试及再生循环

利用相关研究。实验是涵盖了化学、大气污染控制与仪器分析知识的研究性综合实验。该实验难度适中,具有探索性,可应用于环境科学与工程相关专业实验的开放实验与拓展实验。通过本实验有利于激发学生的专业学习兴趣,进一步加强相关知识的理解,对学生的创新思维、科研创新能力以及综合实践能力的培养有着积极作用。

### 参考文献

- [1] 王成林. 固体废弃物的污染现状与防治策略分析[J]. 资源节约与环保, 2022, 242(1): 92–95.
- [2] BHATT K P, PATEL S, UPADHYAY D S, et al. A critical review on solid waste treatment using plasma pyrolysis technology[J]. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 2022, 177: 108989.
- [3] 姚军. 有机固体废物处理与氢能联合应用技术前瞻[J]. 科技与创新, 2020, 156(12): 117–118.
- [4] SINGH G, LAKHI, K S, SIL S, et al. Biomass derived porous carbon for CO<sub>2</sub> capture[J]. *Carbon*, 2019, 148: 164–186.
- [5] YANG G Z, SONG S, LI J, et al. Preparation and CO<sub>2</sub> adsorption properties of porous carbon by hydrothermal carbonization of tree leaves[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35(5): 875–884.
- [6] RAO L L, LIU S F, WANG L L, et al. N-doped porous carbons from low-temperature and single-step sodium amide activation of carbonized water chestnut shell with excellent CO<sub>2</sub> capture performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 359(1): 428–435.
- [7] 刘新辙, 陈娟, 张明阳, 等. CO<sub>2</sub>在栗子壳基碳材料上的吸附动力学及热力学研究[J]. 应用化工, 2023, 52(2): 445–450.
- [8] GHOLIDOUST A, ATKINSON J D, HASHISHO Z. Enhancing CO<sub>2</sub> adsorption via amine impregnated activated carbon from oil sands coke[J]. *Energy Fuels*, 2017, 31(2): 1756–1763.
- [9] 闫婷婷, 邢国龙, 贲腾. 一步碳化多孔有机材料制备多孔碳及其性能的研究[J]. 化学学报, 2018, 76(5): 366–376.
- [10] IDRESS M, RANGARI V, JEELANI S. Sustainable packaging waste-derived activated carbon for carbon dioxide capture[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2018, 26(1): 380–387.
- [11] HAN J, ZHANG L, ZHAO B, et al. The N-doped activated carbon derived from sugarcane bagasse for CO<sub>2</sub> adsorption[J]. *Industrial Crops and Products*, 2019, 128(1): 290–297.
- [12] HE S, CHEN G Y, XIAO H, et al. Facile preparation of N-doped activated carbon produced from rice husk for CO<sub>2</sub> capture[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 582: 90–101.
- [13] MAROS J P, SILVLA C O, FRANCISCO R R, et al. Tailoring low cost granular activated carbons intended for CO<sub>2</sub> adsorption[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2020(8): 581133–581148.
- [14] MOHAMMED M. Synthesis and characterization of high-performance activated carbon from walnut shell biomass for CO<sub>2</sub> capture[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(13): 15020–15028.
- [15] KHUONGAB D A, NGUYEN H N, TSUBOTA T, et al. Activated carbon produced from bamboo and solid residue by CO<sub>2</sub> activation utilized as CO<sub>2</sub> adsorbents[J]. *Biomass Bioenergy*, 2021, 148(38): 106039–106045.
- [16] XU Y, YANG Z X, ZHANG G J, et al. Excellent CO<sub>2</sub> adsorption performance of nitrogen-doped waste biocarbon prepared with different activators[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 264: 121645.
- [17] DENG S B, WEI H R, CHEN T, et al. Superior CO<sub>2</sub> adsorption on pine nut shell-derived activated carbons and the effective micropores at different temperatures[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 253: 46–54.
- [18] YANG M, GUO L, HU G, et al. Highly cost-effective nitrogen-doped porous coconut shell-based CO<sub>2</sub> sorbent synthesized by combining ammoxidation with KOH activation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(11): 7063–7070.
- [19] SHAFEEYAN M S, DAUD W M A W, HOUSHMAND A, et al. Ammonia modification of activated carbon to enhance carbon dioxide adsorption: Effect of pre-oxidation[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(9): 3936–3942.
- [20] OH W D, LISAK G, WEBSTER R D, et al. Insights into the thermolytic transformation of lignocellulosic biomass waste to redox-active carbocatalyst: Durability of surface active sites[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 233(5): 120–129.
- [21] MISHRA R K, MISRA M, MOHANTY A K. Value-added bio-carbon production through the slow pyrolysis of waste bio-oil: Fundamental studies on their structure–property–processing co-relation[J]. *ACS Omega*, 2022, 7(2): 1612–1627.
- [22] RO A, TY B, JNK B. Probing the basicity of lattice oxygen on H-form zeolites using CO<sub>2</sub>[J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 371: 291–297.