

# 多孔钙/油茶果壳碳复合材料的结构表征及吸附性能

杨文海<sup>1</sup>, 蒋素芳<sup>2</sup>, 罗明<sup>3</sup>, 欧中浩<sup>4</sup>, 刘汝宽<sup>1</sup>

(1. 湖南省林业科学院, 长沙 410004; 2. 湖南有色金属研究院, 长沙 410004;

3. 湖南省林业局, 长沙 410004; 4. 湖南省生态环境事务中心, 长沙 410014)

**摘要:**为促进油茶全产业链的发展,以粉碎的油茶果壳为原料,通过浸渍吸附钙离子及原位沉淀技术在油茶果壳生长片状的碳酸钙,然后在高温煅烧条件下得到碳负载的氧化钙复合材料,进一步利用硝酸部分刻蚀负载的氧化钙获得多孔钙/油茶果壳碳复合材料。使用扫描电子显微镜、X射线衍射仪、BET分析仪等对所合成的复合材料及制备过程中的样品进行表征分析,并研究其对亚甲基蓝染料的吸附性能。结果表明,所制备的多孔钙/油茶果壳碳复合材料表面具有疏松多孔结构,比表面积高达 118 m<sup>2</sup>/g,对水体中亚甲基蓝具有优异的吸附性能,且在 900 °C 煅烧处理条件下获得的复合材料吸附性能最好。综上,可为开发高性能的油茶果壳碳材料提供新颖的思路。

**关键词:**油茶果壳;多孔钙;碳复合材料;吸附性能;亚甲基蓝

中图分类号:TS229;TQ645.9 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2022)07-0052-04

## Structure characterization of porous calcium *Camellia oleifera* shell carbon composites and its adsorption performance

YANG Wenhai<sup>1</sup>, JIANG Sufang<sup>2</sup>, LUO Ming<sup>3</sup>, OU Zhonghao<sup>4</sup>, LIU Rukuan<sup>1</sup>

(1. Hunan Academy of Forestry, Changsha 410004, China; 2. Hunan Research Institute for Nonferrous Metals,

Changsha 410004, China; 3. The Forestry Department of Hunan Province, Changsha 410004, China;

4. Hunan Ecological Environment Affairs Center, Changsha 410014, China)

**Abstract:** In order to promote the development of the entire *Camellia oleifera* industrial chain, pulverized *Camellia oleifera* shell was employed as templates, and flake calcium carbonate was grown on the debris of *Camellia oleifera* shell via impregnation/adsorption with Ca<sup>2+</sup> and in situ precipitation technique. Then, *Camellia oleifera* shell carbon loaded calcium oxide was obtained under the condition of high temperature calcination. Next, it was etched partially by nitric acid, and porous calcium *Camellia oleifera* shell carbon composites were prepared. SEM, XRD and BET characterizations were employed to analyze the prepared materials and samples in process. Meanwhile, their adsorption abilities for methylene blue (MB) were also studied. The results showed that porous calcium *Camellia oleifera* shell carbon composites had a loosened and porous structure with a high BET surface area of 118 m<sup>2</sup>/g, and it exhibited decent adsorption ability for MB, and the adsorption ability of the sample calcined at 900 °C was the best. In summary, it can provide novel ideas for the development of high-performance *Camellia oleifera* shell carbon materials.

**Key words:** *Camellia oleifera* shell; porous calcium; carbon composites; adsorption ability; methylene blue

收稿日期:2021-04-12;修回日期:2021-12-10

基金项目:中央引导地方科技发展专项(2020ZYT002);长株潭国家自主创新示范区专项(2018XK2006-2)

作者简介:杨文海(1982),女,工程师,主要从事木本油料资源利用技术研究(E-mail)18792996@qq.com。

通信作者:刘汝宽,正高级工程师(E-mail)26429561@qq.com。

油茶是我国特有的一种纯天然油料,属于世界四大木本油料之一,主要分布在浙江、江西、湖南、广西等省区<sup>[1-2]</sup>。油茶果壳作为油茶果实加工后的废弃物,廉价易得。当前,在油茶籽油加工过程中,油茶果壳往往被丢弃或燃烧,这不仅造成严重的资源浪费,而且增加了固体废弃物的污染,从而在一定程度上带

来环境污染。如何充分利用油茶果壳废弃物,制备高附加值产品,进一步挖掘其潜在经济价值,是当前油茶产业下游加工领域研究的重点之一<sup>[3-5]</sup>。

油茶果壳含有丰富的半纤维素、木质素等活性成分,可应用于木质素、糠醛、木糖等多种有效物质的分离和提取<sup>[6]</sup>。但对于油茶果壳活性成分利用,受环保、低能耗炼制及高效提取工艺的限制,同时提取后的固体剩余物也存在难处理的问题<sup>[7]</sup>。另一方面,因为油茶果壳具有直通、发达的孔结构特点,以其为原料可以制备活性炭,用于水体或大气污染物的吸附处理,可代替木材等生长周期长、受生态环境制约的生物质材料。但是直接炭化的油茶果壳吸附活性较低,难以达到吸附脱除污染物的要求。因此,如何活化和开发高性能的油茶果壳碳材料,对于发挥油茶果壳孔结构特色优势,促进油茶全产业链进一步科学、合理发展尤为重要。

为此,本研究开发了一种高性能的多孔钙/油茶果壳碳复合材料,其对亚甲基蓝有机染料具有优异的吸附性能。本研究探索了新的油茶果壳处理工艺,对于环境处理和油茶果壳废弃物的利用都有十分重要的意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

油茶果壳粉,由来自湖南省林业科学院的油茶果壳经粉碎机粉碎后过 0.83 mm(20 目)筛网、烘干获得;硝酸钙、碳酸钠、硝酸、亚甲基蓝等,均为分析纯;去离子水,实验室自制。

(COXEM)EM-30 PLUS 扫描电子显微镜, X'Pert PRO MPD X 射线衍射仪(XRD), Mike 2020HD88 BET 分析仪, TU-1810PC 紫外可见分光光度计。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 多孔钙/油茶果壳复合材料的制备

取 10 g 油茶果壳粉,加入 1 mol/L 硝酸钙溶液中浸渍并搅拌 24 h,过滤除去多余的硝酸钙浸渍溶液,加入 100 mL 1 mol/L 碳酸钠溶液静置反应 24 h,此时碳酸根离子过量,使得油茶果壳粉孔结构内及表面吸附的钙离子充分反应。然后过滤并使用去离子水洗涤,以洗去多余的碳酸根离子和钠离子,再于 80 °C 真空干燥箱中烘干(得到负载碳酸钙的油茶果壳样品)。将烘干的样品置于真空管式气氛炉中,在氩气气氛中于一定温度下煅烧 2 h,煅烧升温速率为 5 °C/min。使用 0.1 mol/L 稀硝酸溶液浸泡煅烧后的负载碳酸钙的油茶果壳样品 2 h,然后过滤并用去离子水洗涤至滤液为中性,再于 80 °C 真空干燥箱中干燥,即得多孔钙/油茶果壳碳复合材料。

#### 1.2.2 形貌及结构表征

取少量粉末样品置于导电胶表面,导电胶粘在样品台上进行扫描电子显微镜观察分析,测试电压为 15.0 kV,测试前粉末样品经过喷金预处理增加导电性。

#### 1.2.3 结晶形态分析

取少量待测粉末样品,将其均匀平铺在玻璃片基底上,压好样品,对其进行 XRD 分析,分析条件: Cu K $\alpha$  射线,管电压 40 kV,管电流 250 mA,扫描速度 5(°)/min,扫描范围(2 $\theta$ )10°~80°。

#### 1.2.4 比表面积测定

取少量待测粉末样品,采用 BET 分析仪对样品进行 N<sub>2</sub> 吸附-脱附实验,以液氮为吸附质在 77.4 K 下进行。比表面积用 BET 等温方程获得,用 BJH 法计算孔结构的信息。

#### 1.2.5 吸附性能测定

取 0.1 g 待测样品于 100 mL 50 mg/L 的亚甲基蓝溶液中,每隔 10 min 取样品溶液在其最大吸收波长 664 nm 下测定吸光度(根据相同方法获得的吸光度与亚甲基蓝质量浓度的标准曲线方程计算亚甲基蓝的质量浓度)。按下式计算亚甲基蓝的吸附脱除率(Y)。

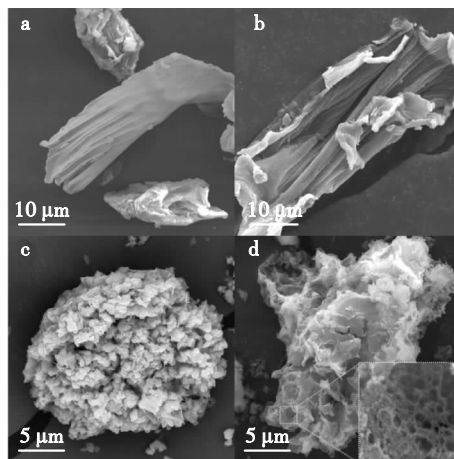
$$Y = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: C<sub>0</sub> 和 C<sub>t</sub> 分别代表亚甲基蓝在吸附初始时间和 t 时间内的质量浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌及结构

为明确多孔钙/油茶果壳复合材料的结构形貌并研究其制备过程,按 1.2.2 方法采用扫描电子显微镜(SEM)比较了 4 种不同处理的油茶果壳样品的微观形貌和结构,结果如图 1 所示。



注: a. 粉碎后未煅烧的油茶果壳; b. 900 °C 直接煅烧粉碎后的油茶果壳; c. 负载碳酸钙的油茶果壳 900 °C 煅烧后的样品; d. 多孔钙/油茶果壳碳复合材料(900 °C 煅烧)。下同

图 1 4 种不同处理的油茶果壳样品的 SEM 照片

由图1可知:粉碎后未煅烧的油茶果壳呈现不规则形貌,具有颗粒和片状结构,而直接900℃煅烧后其片状结构出现皱缩,这主要由于高温炭化过程油茶果壳结构发生了塌缩;负载碳酸钙的油茶果壳在900℃煅烧后,块状的油茶果壳颗粒被片状小颗粒包裹,进一步使用硝酸部分刻蚀后,包裹在油茶果壳表面的片状颗粒形成网状多孔结构。

## 2.2 X射线衍射分析

为进一步探究多孔钙/油茶果壳碳复合材料的组成结构以及制备过程机制,按1.2.3方法对4种不同处理的油茶果壳样品进行X射线衍射分析(XRD),结果如图2所示。

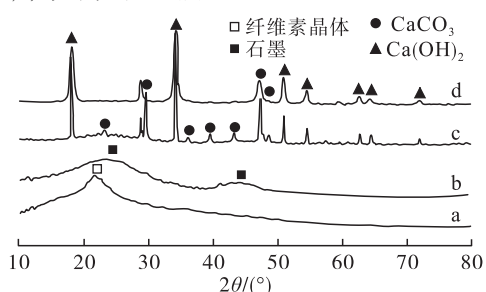


图2 4种不同处理的油茶果壳样品的X射线衍射图谱

由图2可知:粉碎后未煅烧的油茶果壳在22.5°左右出现纤维素晶体的特征峰(根据文献[8]确定特征峰归属),而900℃直接煅烧后纤维素晶体峰消失,出现了典型的石墨特征峰,说明油茶果壳在900℃高温煅烧后发生了石墨化;负载碳酸钙的油茶果壳在900℃煅烧后,出现了很强的碳酸钙和氢氧化钙特征峰,碳酸钙的存在说明油茶果壳吸附的钙离子在加入碳酸盐后成功生成了碳酸钙,而氢氧化钙的存在主要是由于900℃高温煅烧时部分碳酸钙分解生成氧化钙,而氧化钙吸收空气中的水蒸气后生成了氢氧化钙;经硝酸部分刻蚀后,碳酸钙和氢氧化钙的特征峰明显减弱,结合SEM照片分析,硝酸部分刻蚀后可以获得一种具有新颖结构的样品。

## 2.3 比表面积

对粉碎后未煅烧的油茶果壳和多孔钙/油茶果壳碳复合材料(900℃煅烧)进行比表面积分析(BET),结果如表1所示。

表1 粉碎后未煅烧的油茶果壳与多孔钙/油茶果壳碳复合材料的比表面积

样品	比表面积/ (m <sup>2</sup> /g)	孔隙体积/ (cm <sup>3</sup> /g)	吸附平均 孔径/nm	脱附平均 孔径/nm
油茶果壳	1.17	0.003 9	13.87	6.57
复合材料	118	0.11	3.47	2.75

由表1可知,粉碎后未煅烧处理的油茶果壳比表面积非常低,仅为1.17 m<sup>2</sup>/g,而多孔钙/油茶果

壳碳复合材料的比表面积高达118 m<sup>2</sup>/g,孔隙体积也大大增加,由0.003 9 cm<sup>3</sup>/g增加到0.11 cm<sup>3</sup>/g,同时具有更小的吸附和脱附孔径,有利于对小分子的高效吸附。

## 2.4 吸附性能

本研究以亚甲基蓝为目标污染物,研究了4种不同处理的油茶果壳样品对其的吸附动力学曲线,结果如图3所示。

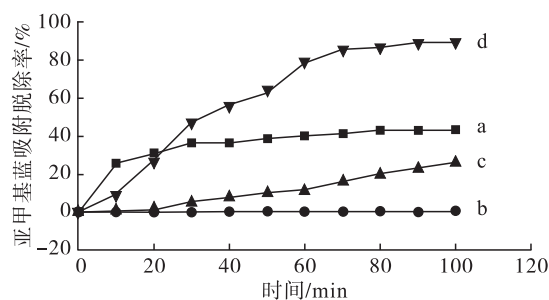


图3 4种不同处理的油茶果壳样品对亚甲基蓝的吸附动力学曲线

由图3可知:多孔钙/油茶果壳碳复合材料对亚甲基蓝具有优异的吸附性能,100 min时亚甲基蓝的吸附脱除率大于90%,远高于其他3种样品;而粉碎未煅烧的油茶果壳对亚甲基蓝的吸附性能优于900℃直接煅烧粉碎后的油茶果壳和负载碳酸钙油茶果壳900℃煅烧后的样品,这主要是由于油茶果壳表面含有大量的活性官能团,有利于对亚甲基蓝等有机染料进行吸附,因此其对亚甲基蓝表现出较高的吸附脱除率。900℃直接煅烧粉碎后的油茶果壳对亚甲基蓝的吸附性能最差,可能是由于高温煅烧过程的石墨化导致其产生的孔隙较少,吸附能力降低。

实验进一步探究了煅烧温度(500、700、900℃)对多孔钙/油茶果壳碳复合材料吸附性能的影响,结果如图4所示。

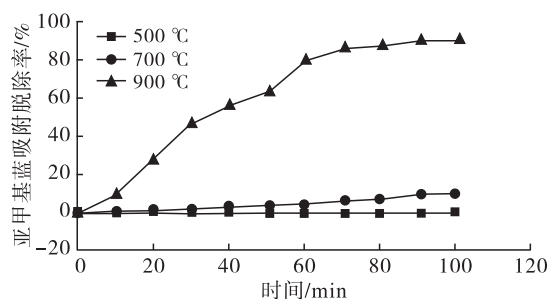


图4 不同煅烧温度下制备的多孔钙/油茶果壳碳复合材料对亚甲基蓝的吸附动力学曲线

由图4可知,随着煅烧温度的升高,多孔钙/油茶果壳碳复合材料对亚甲基蓝的吸附性能逐渐提高,500℃煅烧获得的复合材料对亚甲基蓝吸附性

能较差,而900℃煅烧获得的复合材料的吸附性能最好。分析可知,碳酸钙的分解温度在900℃左右,有可能在900℃煅烧过程中部分碳酸钙分解产生二氧化碳气体导致产生更多微孔隙,从而有利于对亚甲基蓝等有机染料的吸附。

### 3 结论

本研究以油茶果壳为原料制备了多孔钙/油茶果壳碳复合材料,其表面具有特殊的网状多孔结构,比表面积达到118 m<sup>2</sup>/g,对亚甲基蓝有机染料具有优异的吸附性能。本研究为活化和开发高性能的油茶果壳碳材料提供了一条新颖的思路,有利于促进油茶产业进一步发展,对油茶果壳废弃物的高效和高值化利用也具有十分重要的意义。

### 参考文献:

- [1] 沈建福,姜天甲,王徐卿. 油茶壳中总黄酮的最佳提取工艺研究[J]. 中国粮油学报, 2008, 23(3):104-106.  
[2] 蒋应梯,陈顺伟,庄晓伟,等. 油茶壳用微波加热磷酸

法制活性炭[J]. 生物质化学工程, 2011(2):34-36.

- [3] 熊道陵,许光辉,张团结,等. 油茶壳残渣制备活性炭的工艺[J]. 化工进展, 2015, 34(12): 4280-4284.  
[4] 刘雪梅,陈嘉玮,王宇航. 油茶壳活性炭的制备及应用研究进展[J]. 应用化工, 2018, 47(1): 190-192.  
[5] 蒋恩臣,郭信辉,王明峰,等. 油茶壳连续热解挥发物冷凝特性研究[J]. 农业机械学报, 2015, 46(9): 206-210.  
[6] 章磊,安佳欢,徐思泉,等. 油茶壳原料制备木糖和高品质活性炭的研究[J]. 林业科技开发, 2018, 3(4): 81-86.  
[7] 覃佐东,谢吉勇,黄生辉,等. 油茶壳综合利用研究进展[J]. 生物加工过程, 2016, 14(5): 74-78.  
[8] LU B D, LIU G G, LIU M H, et al. Facile preparation of nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/micro-carbon fiber from waste paper as self-propulsive solar-Fenton catalyst with excellent degradation performance and reusability[J]. Des Water Treat, 2020, 191: 300-309.

(上接第37页)

- [6] 袁桥娜,涂梦婕,董志文,等. 不同制备工艺菜籽油的风味成分比较研究[J]. 中国油脂, 2020, 45(8):32-38.  
[7] 吴浪,徐俐,谢婧,等. 不同炒籽温度对菜籽毛油挥发性风味物质的影响[J]. 中国油脂, 2012, 37(11):39-43.  
[8] 谢婧,徐俐,吴浪,等. SPME-GC-MS对菜籽毛油和精炼菜籽油挥发性风味成分的分析[J]. 中国油脂, 2012, 37(8):84-87.  
[9] 苏晓霞,郭斐,黄一珍,等. 精炼过程对菜籽油风味成分的影响[J]. 中国油脂, 2019, 44(3):41-47.  
[10] 邓龙. 菜籽油特征香气成分和营养物质组成的研究[D]. 南昌:南昌大学, 2017.  
[11] GRACKA A, JELEN H H, MAJCHER M, et al. Flavoromics approach in monitoring changes in volatile compounds of virgin rapeseed oil caused by seed roasting[J]. J Chromatogr A, 2016, 1428: 292-304.  
[12] 张欢欢. 不同预处理技术对冷榨双低菜籽油品质及挥发性风味成分的影响[J]. 食品科学, 2020, 41(18):233-238.

- [13] 胡健华,吴建宝. 浓香油菜籽仁油制取新工艺技术研究[J]. 武汉轻工大学学报, 2016, 35(2):106-108.  
[14] JING B Y, GUO R, WANG M Z, et al. Influence of seed roasting on the quality of glucosinolate content and flavor in virgin rapeseed oil[J/OL]. LWT - Food Sci Technol, 2020, 126(3): 109301 [2021-07-05]. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109301>.  
[15] 周琦,杨湄,黄凤洪,等. 微波和脱皮处理菜籽对油中活性成分的影响[J]. 中国油料作物学报, 2011, 33(5):507-512.  
[16] 陈秋冰,熊双丽,李安林,等. 浓香菜籽油加工工艺与质量评价研究进展[J]. 现代食品, 2019(11):57-59.  
[17] 丁艳,李丽倩,曹蓉,等. 油菜籽饼粕中硫苷的酶解条件优化及降解产物分析[J]. 中国农业科学, 2014, 47(2):383-393.  
[18] 杨瑛洁,李淑燕,胡国伟,等. 硫代葡萄糖苷的降解途径及其产物的研究进展[J]. 西北植物学报, 2011, 31(7):1490-1496.