

Preparation of Cotton Straw Cellulose/Mg-MOF-74 Composite Gel and Adsorption Properties of CO₂

Haofang Zheng¹ Jinshun Yan^{1,2,3} Lin Zhou¹ Shuanghui Zhang¹ Jianyu Liao^{1,2,3*}

1. The School of Urban Studies and the Environment, Hunan University of Technology, Zhuzhou, Hunan, 412007, China
2. Hunan Provincial Key Laboratory of Resource Utilization of Agricultural and Animal Husbandry Waste, Zhuzhou, Hunan, 412007, China
3. Hunan Provincial Key Laboratory of Urban Water Safety Discharge and Resource, Zhuzhou, Hunan, 412007, China

Abstract

Under the background of “two-carbon”, carbon capture and storage technology (CCUS) has become a research hotspot. As a new type of solid adsorbent, metal organic skeleton (MOFs) have high void rate and specific surface area, characteristics, adjustable pore size and variable functional groups, which have great potential in the field of CO₂ capture. In this study, a new MOFs composite gel material of cellulose (BC) (B C/Mg-MOF-74) was successfully prepared by cotton stalk extraction and solvent heat-crosslinking method. With the increase of B C/Mg-MOF-74, its CO₂ capacity showed a trend of increasing first and then decreasing. When the adsorption temperature is 35°C and the composite ratio is 30%, the maximum adsorption amount of CO₂ under atmospheric pressure can reach 548.45mg/g.

Keywords

cotton straw cellulose; Mg-MOF-74; composite gel; CO₂; adsorption properties

棉秆纤维素 /Mg-MOF-74 复合凝胶的制备及对 CO₂ 的吸附性能研究

郑豪方¹ 严金顺^{1,2,3} 周麟¹ 张双辉¹ 廖剑宇^{1,2,3*}

1. 湖南工业大学城市与环境学院, 中国·湖南 株洲 412007
2. 农牧业废弃物资源化利用湖南省重点实验室, 中国·湖南 株洲 412007
3. 城镇水安全排放及资源化湖南省重点实验室, 中国·湖南 株洲 412007

摘 要

“双碳”背景下, 碳捕集与封存技术 (CCUS) 已成为研究热点。金属有机骨架 (MOFs) 作为一种新型的固体吸附剂, 具有高空隙率和比表面积、可调节的孔径以及可变的官能团等特点, 在 CO₂ 捕获领域具有很大的应用潜能。本研究通过棉秆提取纤维素 (BC), 并采用溶剂热合-交联复法成功制备了一种新型 MOFs 复合凝胶材料 (BC/Mg-MOF-74)。BC/Mg-MOF-74 随着复合比例的增大, 其 CO₂ 容量呈现出先增加再降低的趋势。当吸附温度为 35°C, 复合比例为 30% 时达到峰值, 常压下 CO₂ 最大吸附量可达 548.45 mg/g。

关键词

棉秆纤维素; Mg-MOF-74; 复合凝胶; CO₂; 吸附性能

1 引言

随着能源需求的不断, 化石燃料燃烧排放的大量 CO₂

等温室气体, 导致全球环境问题日益严重。目前 CO₂ 捕捉技术众多, 按燃烧工艺划分 CO₂ 捕集技术可以有燃烧前、富氧燃烧、燃烧后等三个主要发展方向, 而这三个大方向又以燃烧后的捕集技术为主^[1]。燃烧后碳捕集是指利用适合的捕集方法从化石燃料燃烧后的烟气中分离捕集 CO₂^[2]。该方法可以在不改变原有燃烧方式的基础上进行改造, 原理简单, 固定投资相对较少, 捕集系统独立灵活, 目前我国的燃煤电厂碳捕集技术主要采用燃烧后捕集^[3]。固体吸附剂作为 CO₂ 捕集材料之一, 成为时下的研究热点。其优点在于其工作温度范围相对较广 (室温 ~900°C), 且在循环利用流程中产生的废弃物较少, 使用过的吸附材料易处理, 对环境危

【基金项目】省级大学生创新创业项目 (项目编号: S202211535041)。

【作者简介】郑豪方 (2002-), 男, 中国云南昭通人, 在读本科生, 从事环境功能性材料研究。

【通讯作者】廖剑宇 (1985-), 男, 中国湖南长沙人, 博士, 讲师, 从事水污染控制与资源化研究。

害相对较小^[4]。与传统的无机多孔材料相比, MOFs 材料具有更大的空隙率和比表面积, 尤其是可调节的孔径以及可变的官能基团^[5,6]。在众多的 MOFs 材料中, MOF-74 系列材料由于其具有丰富的开放金属位点, 在 CO₂ 捕获领域具有很大的应用潜能^[7]。同时 MOF-74 可以直接由金属氧化物合成, 无需大量溶剂, 不仅节省了时间和金钱, 而且更加生态。

MOFs 材料作为吸附 CO₂ 的热门研究对象, 存在成本太高、材料本身稳定性差、制备能耗高等问题, 因此许多金属有机骨架制备技术都还有待研发与改进。纤维素是自然界中含量最为丰富、可再生的天然有机高分子, 其来源十分广泛, 棉花是纤维素含量极高的物质, 植物纤维细胞壁的主要成分也是纤维素。纤维素具有优良的生物降解性、高可改性、分子间氢键强、化学和物理性能稳定等特点, 溶解体系较为广泛, 且来源多样, 绿色环保。N-甲基吗啡-N-氧化物(NMMO)溶解纤维可以回收溶剂, 大大降低产量成本, 已形成相当规模的产业化。基于此, 本项目以棉花秆为原料起始物提取纤维素(BC), 并与 Mg-MOF-74 材料复合, 制备 BC/Mg-MOF-74 复合气凝胶。选用纤维素作为掺杂剂不仅是因为其较容易获取, 还因为以纤维素作为掺杂剂更易回收、对环境友好, 且节约成本。

2 实验部分

2.1 主要原料与试剂

棉秆纤维素(BC): 自制; 六水合硝酸镁($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$): 分析纯, 南京化学试剂股份有限公司; 2,5-二羟基对苯二甲酸: 分析纯, 湖北宝凌化工科技有限公司; N,N-二甲基甲酰胺(DMF): 分析纯, 安徽凌天精细化工有限公司; 冰醋酸、浓盐酸(质量分数 37%): 分析纯, 湖南汇虹试剂有限公司; 氯化钙($CaCl_2$): 分析纯, 廊坊康普汇维科技有限公司; 亚氯酸钠($NaClO_2$): 分析纯, 湖北东曹化学科技有限公司。

2.2 主要仪器与设备

电热鼓风干燥箱: DHG-9070A, 常州金坛良友仪器有限公司; 水热合成反应釜: 郑州市亚荣仪器有限公司; 磁力搅拌器: 常州全禾仪器制造有限公司; 扫描电镜: SEM, Phenom Pure, 荷兰 Phenom 公司。

2.3 材料制备方法

棉秆纤维素和 Mg-MOF-74 分别按照文献所述制取, 制的基材以后, 将大颗粒的 Mg-MOF-74 倒入玛瑙研钵中研磨 30min, 再将研磨后的粉末配置成浓度为 2% (质量) 的 DMF 晶种液, 得到 Mg-MOF-74 晶种悬浮液, 再取适量的棉秆纤维素用碱溶(用 NaOH 在 75℃ 水浴加热条件下使棉秆纤维素溶解, 然后用 HCl 将溶液调至中性)制得 20wt% 的棉秆纤维溶液。取适量的 Mg-MOF-74 晶种悬浮液和棉秆纤维溶液磁力搅拌 1h 以充分混合, 随即倒入培养皿, 冷冻干燥处理三天, 再浸入 5% $CaCl_2$ 溶液 6h 充分交联、熟化, 即可得到 BC/Mg-MOF-74 复合气凝胶。

2.4 BC/Mg-MOF-74 复合凝胶对 CO₂ 吸附性能研究

CO₂ 吸附量采用固定床测定 CO₂ 的吸附穿透曲线以此来计算。以吸附时间为横坐标, 不同时间下尾气中 CO₂ 的浓度为纵坐标作图, 得到 CO₂ 的吸附穿透曲线。可以通过吸附穿透曲线计算出不同比例吸附材料对 CO₂ 的吸附量。在此基础上, 设置 5%、10% 两种不同初始浓度, 保持其余条件不变, 直到吸附平衡。数据结果采用准一级速率方程和准二级速率方程对其吸附过程进行拟合进行 BC/Mg-MOF-74 吸附动力学分析。在固定床动态吸附实验的基础上, 保持其余条件不变, 设置 C0=3-10%, 反应温度分别为 15℃、25℃、35℃、45℃、55℃和 65℃。数据结果采用 Langmuir 等温吸附模型对 BC/Mg-MOF-74 复合材料吸附过程进行拟合分析。

3 结果与讨论

3.1 扫描电镜分析

图 1 为 BC/Mg-MOF-74、Mg-MOF-74 和 BC 的形貌图, 结果显示 Mg-MOF-74 (图 1b) 的 SEM 图像呈现文献提及的类似完整梭形, 表明 Mg-MOF-74 被成功制出。图 1c 为采用棉秆制备的纤维素的形貌图, 从图中可以发现纤维素尺寸较大, 主要为杆状, 存在少量片状。BC/Mg-MOF-74 (图 1a) 可以明确看到纤维素表面有微小颗粒凸起, 与 Mg-MOF-74 较小尺寸相对应, 说明 Mg-MOF-74 均匀分布在纤维素表面。

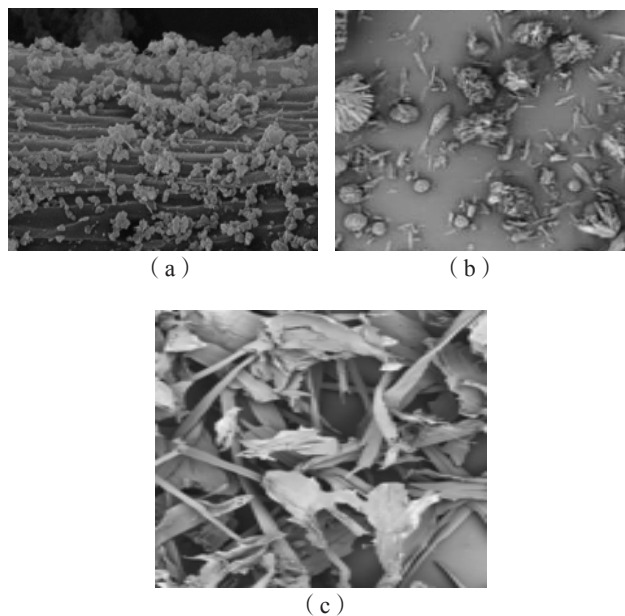


图 1 BC/Mg-MOF-74、Mg-MOF-74 和 BC 的扫描电镜图

3.2 BC/Mg-MOF-74 复合凝胶吸附性能研究

3.2.1 吸附温度对 Mg-MOF-74、BC/Mg-MOF-74 的 CO₂ 吸附性能的影响

CO₂ 吸附条件包括温度、压力等都会对吸附容量产生不同程度的影响, 本实验中对不同吸附温度的 CO₂ 吸附性

能进行探究,结果如图 2 和表 1 所示,在同样的条件下,分别对 Mg-MOF-74 在 15℃、25℃、35℃、45℃、55℃及 65℃下进行 CO₂ 吸附测量。结果表明, Mg-MOF-74 的 CO₂ 吸附容量先随着温度的升高逐渐增加,达到峰值后,又随着温度的升高逐渐下降。在 45℃时,其吸附速率及吸附容量均明显较高,这与文献报道的部分 CO₂ 吸附剂相一致^[16]。

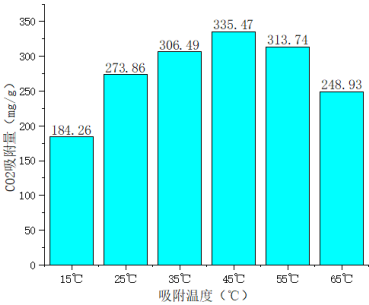


图 2 Mg-MOF-74 在不同吸附温度下的 CO₂ 最大吸附量

表 1 Mg-MOF-74 在不同吸附温度下的 CO₂ 最大吸附量

Mg-MOF-74						
吸附温度 (°C)	15	25	35	45	55	65
CO ₂ 吸附量 (mg/g)	184.26	273.86	306.49	335.47	313.74	248.93

如图 3 所示为 BC/Mg-MOF-74 在不同吸附温度下的 CO₂ 吸附容量图,表 2 为 BC/Mg-MOF-74 同样在 15℃、25℃、35℃、45℃、55℃及 65℃下进行 CO₂ 吸附测量。结果表明, BC/Mg-MOF-74 的吸附温度对吸附容量的影响与 Mg-MOF-74 的相同,即 BC/Mg-MOF-74 的 CO₂ 吸附容量先随着温度的升高逐渐增加,达到峰值后,又随着温度的升高逐渐下降。与 Mg-MOF-74 不同的是 BC/Mg-MOF-74 在 35℃时的吸附速率及吸附容量均明显较高,且相比较于 Mg-MOF-74 达到峰值后,随温度升高 BC/Mg-MOF-74 的吸附速率及吸附容量下降较为缓慢,证明 BC/Mg-MOF-74 更有利于 CO₂ 的吸附且更加稳定。

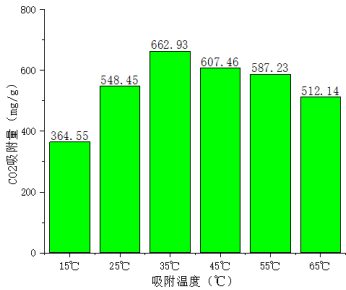


图 3 BC/Mg-MOF-74 在不同吸附温度下的 CO₂ 最大吸附量

表 2 BC/Mg-MOF-74 在不同吸附温度下的 CO₂ 吸附容量

BC/Mg-MOF-74						
吸附温度 (°C)	15	25	35	45	55	65
CO ₂ 吸附量 (mg/g)	364.55	548.45	662.93	607.46	587.23	512.14

3.2.2 复合比例对 BC/Mg-MOF-74 的 CO₂ 吸附性能影响

图 4 为 BC/Mg-MOF-74 不同复合比例的 CO₂ 吸附性能图,表 3 为 BC/Mg-MOF-74 不同复合比例的 CO₂ 吸附容量。分析可知, BC/Mg-MOF-74 的吸附曲线与 Mg-MOF-74 趋势一致,吸附达平衡时间较长。吸附容量则随着 BC/Mg-MOF-74 复合比例的增加而呈现先增加,出现峰值后逐渐降低的趋势。其峰值出现在复合比例为 30% 处,为 548.45mg/g。纯 BC 的 CO₂ 吸附量仅为 138.79mg/g。基于 BET、XRD 分析,发现复合比例为 30% 时,比表面积及孔体积不仅低于纯 Mg-MOF-74,而且还低于复合比例为 BC/Mg-MOF-74 (10%、20%),但其吸附容量远高于其他材料。这也再次证实,比表面积并非 CO₂ 吸附性能的决定性因素。BC 具有较低的 CO₂ 吸附容量,纯 Mg-MOF-74 的吸附容量也相对较低, BC/Mg-MOF-74 的吸附容量远高于二者,这也意味着 BC 与 Mg-MOF-74 并非单纯的物理混合,而是存在一定协同作用,致使 CO₂ 吸附性能提高。

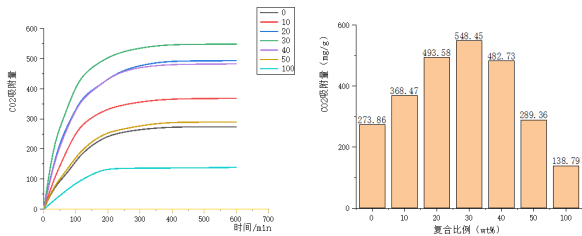


图 4 BC/Mg-MOF-74 在不同复合比例在 35℃的 CO₂ 吸附曲线 (左) 和最大吸附量 (右)

表 3 不同比例复合 BC/Mg-MOF-74 在 35℃下的 CO₂ 最大吸附量

BC/Mg-MOF-74							
复合比例 (wt%)	0	10	20	30	40	50	100
CO ₂ 吸附量 (mg/g)	273.86	368.47	493.58	548.45	482.73	289.36	138.79

3.2.3 动力学分析

吸附动力学在评估吸附材料在实际应用中的潜在效果具有重要意义,近年来,已经报道了大量动力学研究。例如,拟一级模型可以获得对黄色凝灰岩 CO₂ 吸附动力学的最佳拟合。Songolzadeh 等人发现,改进的 Avrami 模型可以预测 13X 沸石的 CO₂ 吸附。对于煤/生物质共烧灰灰的 CO₂ 吸附行为,证明改进的 Avrami 分数动力学模型可以很好地预测 CO₂ 吸附能力。Zhang 等人提出可通过二级动力学模型描述 CO₂ 吸附行为,并通过二级动力学模型证明介孔多层二氧化硅囊泡比其他胺浸渍吸附剂具有更快的吸附速率。

表 4 和表 5 分别是 BC/Mg-MOF-74 在不同吸附温度下的准一级和准二级吸附动力学模型参数表,从表中可以看到不同初始浓度下准一级动力学模型 (R²=0.996、0.9982、

0.999、0.9976、0.9975、0.9975) 的拟合效果优于准二级动力学模型 ($R^2=0.9968$ 、0.9837、0.970、0.9836、0.9843、0.9864), 同时准一级动力学所得理论计算结果 370.01、551.17、666.72、611.22、591.22、514.69。与实验数据相距较为接近。因此 BC/Mg-MOF-74 复合凝胶对 CO₂ 的吸附过程可能主要与物理吸附有关。

表 4 BC/Mg-MOF-74 在不同吸附温度下的准一级吸附动力学模型参数

T (K)	q _e exp	准一级动力学模型		
		q _e cal	k _f	R ²
288	364.6	370.01	0.00868	0.9965
298	548.5	551.17	0.00877	0.9982
308	662.9	666.72	0.00861	0.999
318	607.5	611.22	0.00849	0.9976
328	587.2	591.22	0.00833	0.9975
338	512.1	514.69	0.00884	0.9975

表 5 BC/Mg-MOF-74 在不同吸附温度下的准二级吸附动力学模型参数

T (K)	q _e exp	准二级动力学模型		
		q _e cal	k _f	R ²
288	364.6	369.42	0.00068	0.9968
298	548.5	554.21	0.00077	0.9837
308	662.9	671.85	0.00061	0.9870
318	607.5	614.93	0.00049	0.9836
328	587.2	594.60	0.00099	0.9843
338	512.1	521.16	0.00084	0.9864

表 6 BC/Mg-MOF-74 对 CO₂ 的吸附参数

吸附模型	相关参数	288K	298K	308K	318K	328K	338K
Langmuir	Q _m / (mg/g)	514.81	766.27	961.78	861.85	824.38	791.19
	KL (L/mg)	0.00843	0.00999	0.00899	0.00939	0.00936	0.00814
	R ²	0.9846	0.9974	0.9991	0.9961	0.9959	0.9970

参考文献

[1] 王键,杨剑,王中原,等.全球碳捕集与封存发展现状及未来趋势[J].环境工程,2012,30(4):118-120.

[2] 田贺永,王万福,王任芳,等.二氧化碳捕集技术研究[J].能源环境保护,2012,26(6):39-41+35.

[3] 陈旭,杜涛,李刚,等.吸附工艺在碳捕集中的应用现状[J].中国电机工程学报,2019,39(S1):155-163.

[4] Adhikari A K, Lin K S. Improving CO₂ adsorption capacities and CO₂/N₂ separation efficiencies of MOF-74 (Ni, Co) by doping palladium-containing activated carbon[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 284: 1348-1360.

3.2.4 吸附热力学分析

吸附热力学研究通常使用成熟的数学模型来拟合吸附过程,本研究采用 Langmuir 吸附等温线模型对实验数据进行非线性拟合,拟合模型参考文献。表 6 描述了 BC/Mg-MOF-74 吸附 CO₂ 的 Langmuir 模型拟合结果和相关系数,相关系数结果表明 Langmuir 模型拟合的拟合结果较优 (R^2 为 0.9846~0.9991)。通过 Langmuir 模型拟合,BC/Mg-MOF-74 复合凝胶对 CO₂ 理论最大吸附量达到了 961.78mg/g (表 6)。虽然因为不同吸附剂所达到最佳吸附量的条件不同而在一定程度上限制了比较,但 BC/Mg-MOF-74 复合凝胶的吸附能力还是优于大多数类似的吸附剂。

4 结论

- ①通过向传统 Mg-MOF-74 材料掺杂棉秆纤维素,制备了一种新型 MOFs 复合凝胶材料 (BC/Mg-MOF-74)。
- 从形貌结构上可以发现 BC/Mg-MOF-74 较传统的 Mg-MOF-74 拥有更多的接触面积,这极大地增强了 Mg-MOF-74 对 CO₂ 的吸附作用。
- ②吸附实验表明,与棉花秆提取纤维素、Mg-MOF-74 材料相比,BC/Mg-MOF-74 复合凝胶体现了对 CO₂ 更好的吸附性能。吸附容量随着 BC/Mg-MOF-74 复合比例的增加而增加,出现峰值后逐渐降低。当吸附温度为 35℃,复合比例为 30% 时达到峰值,常压下 CO₂ 最大吸附量可达 548.45mg/g。
- ③对 BC/Mg-MOF-74 进行了动力学分析,结果显示关于 CO₂ 吸附动力学更符合准一级动力学模型,表明吸附主要以物理吸附为主。

[5] Forghani M, Azizi A, Livani M J, et al. Adsorption of lead(II) and chromium(VI) from aqueous environment onto metal-organic framework MIL-100(Fe): Synthesis, kinetics, equilibrium and thermodynamics[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2020(291-):291.

[6] Valenzano L, Civalieri B, Chavan S, et al. Disclosing the complex structure of UiO-66 metal organic framework : a synergic combination of experiment and theory[J]. Chemistry of Materials, 2011, 23(7):1700-1718.

[7] 王晓光,张辉,王海沛,等.多壁碳纳米管/Mg-MOF-74的制备及其 CO₂吸附性能[J].低温与特气,2017,35(6):7-13.