

# Study on Lignin Carbonization with Its Application

Jiaping Hu, Yang Liu, Ruixin Shi\*

Department of Chemistry, College of Science, Northeast Forest University, Harbin Heilongjiang  
Email: [shiruixin@nefu.edu.cn](mailto:shiruixin@nefu.edu.cn)

Received: May 5<sup>th</sup>, 2015; accepted: May 24<sup>th</sup>, 2015; published: May 27<sup>th</sup>, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

---

## Abstract

The lignin is a kind of by-product from pulp and paper industry, also one of the abundant renewable resources on Earth. Efficient utilization of lignin has caused intense interest in the scientific community. This paper generalizes the lignin carbonization process and its research in the activated carbon, carbon fiber, carbon black and other fields systematically, expecting to provide an overview of current research in lignin carbonized materials and give a reference to scientific and efficient utilization of lignin.

## Keywords

Lignin, Carbonization, Application

---

# 木质素炭化物及其应用研究

胡佳萍, 刘 杨, 史瑞欣\*

东北林业大学理学院化学系, 黑龙江 哈尔滨

Email: [shiruixin@nefu.edu.cn](mailto:shiruixin@nefu.edu.cn)

收稿日期: 2015年5月5日; 录用日期: 2015年5月24日; 发布日期: 2015年5月27日

---

## 摘 要

木质素是制浆造纸工业的副产物, 是地球上最丰富的可再生资源之一。木质素的高值化利用已倍受研究

\*通讯作者。

学者的关注。本文全面归纳了木质素炭化及其在活性炭、碳纤维、炭黑等领域的研究现状，并对今后木质素炭化材料的开发提出了展望，旨在使国内的研究者对当前木质素炭化材料的研究有一个概括性的了解，为科学、高效地利用木质素提供参考。

## 关键词

木质素，炭化，应用

## 1. 引言

木质素是自然界惟一能提供可再生芳基化合物的非石油资源，是仅次于纤维素的第二大天然高分子材料[1]-[3]，人类研究纤维素已有几千年的历史，而木质素至今没有得到很好的利用。木质素主要来源于木材水解工业和造纸工业的废液中，废液的不合理排放，不仅污染了周围环境，还造成了资源的浪费。随着环境、资源问题日益突出，对木质素的综合、高效利用受到了国内外研究人员的高度重视。

我国是木炭生产及使用大国，化工、冶金、食品加工以及出口对木炭的年需求量达上千万吨，但是由于我国“草多林少”的特点，使得木材、木炭的来源严重萎缩[4]，其需求量却仍在逐年增加，导致供不应求的形势加剧。木质素中包含大量苯基丙烷和不饱和双键，芳构化程度较高，具有高的碳含量和高储能量，同时具备可再生，无污染等优点，因此木质素现已成为制备活性炭、催化剂载体、电极材料、碳纤维等方面的潜力材料，这不仅拓宽了木质素的利用方向，还可以缓和当前市场上供不应求的矛盾，具有良好的社会效益和经济效益。现国内外对木质素的炭化研究主要集中在活性炭、碳纤维、焦炭和炭黑等方面。

## 2. 活性炭

目前黑液木质素最为现实可行的应用领域是将其制备成活性炭[5]。木质素具有较高的碳含量和与烟煤相似的分子结构，与纤维素炭相比具有更多的孔隙，可以作为生产活性炭理想的前驱体。木质素制备活性炭的方法主要为物理活化法和化学活化法[6]。

物理活化法是将原料在无氧环境下先炭化，生成非多孔的焦炭，炭化温度一般为 600℃；再利用气体进行炭的氧化反应，形成发达的多微孔结构，活化温度一般在 800℃~900℃之间，常用气体有水蒸气和二氧化碳。该方法反应条件温和，对设备材质要求不高，对环境无污染[7] [8]。Rodriguez-Mirasol 等[9]通过氮气氛围保护下，在 350℃对桉树硫酸盐木质素炭化 2 h，然后在二氧化碳中 850℃高温下活化 20 h。实验结果显示，炭化得到的活性炭比表面很大且微孔体积小。但是该实验方案的活化时间过长，不利于资源的合理利用。Kaifang Fu 等[10]将木质素在氮气气氛中炭化，再利用水蒸汽活化。通过改变炭化工艺条件，分析氮的吸附情况。实验结果表明，该木质素基活性炭最佳炭化条件为在 450℃炭化 60 min，活化条件为在 725℃下活化 40 min。可观的最大吸附量表明该木质素基活性炭可作为一种具备较大潜力的染料废水处理材料加以利用。

物理活化法由于其时间长，能耗高，因此近年来，许多关于活性炭的研究更倾向于化学活化法。化学活化法具有反应温度低、一步完成、产率较高和比表面积大等优点[11]。化学活化法是将活化剂如磷酸、氯化锌等与原料在惰性气体中混合，同时进行炭化和活化[12]。Gonzalez-Serrano 等[13] [14]对硫酸盐木质素用氯化锌活化的方法制得高比表面积的活性炭，研究结果显示，最佳配比为  $m$  (氯化锌): $m$  (木质素) = 1:2.3，活性炭的最佳活化温度在 400℃~500℃，进一步研究表明当温度低于 400℃时制备出的活性炭更加适用于气体吸附领域。虽然这种方法能够得到性能优越的活性炭，但是由于目前氯化锌的毒性问题还没有被全面评价而限制了其应用。磷酸活化法所使用的磷酸可以回收循环使用，因此该方法制备活性炭被

广泛地采用。Kriiaa 等[15]采用  $m$  (木质素): $m$  (磷酸) = 1:1.026 的浸渍比, 在 170℃ 下将木质素与磷酸混合溶液浓缩 1 h 后, 以磷酸为活化剂, 在不同的炭化温度下制备活性炭。结果表明, 最佳炭化温度为 500℃, 制得的活性炭比表面积和孔容增大, 在污水中对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量高。最近, 碱金属氢氧化物如氢氧化钾和氢氧化钠已越来越多地被用作制备高比表面积活性炭的活化试剂, 制得的活性炭可用于当前较为热门的储氢技术领域或用于制备高电容电极等[16] [17]。采用  $m$  (云杉亚硫酸盐析木质素):  $m$  (氢氧化钾) = 1:1 的浸渍比在 110℃ 进行干燥后, 通过氮气氛围保护进行活性炭化 1 h, 结果表明, 活化温度从 500℃ 到 900℃ 的变化过程中, 活性炭的 BET 比表面积先增大后减小, 在 800℃ 下可以得到最大 BET 比表面积。蒋莉等[13]将木质素与 NaOH (质量分数为 20%) 溶液混合, 于 110℃ 下烘干, 放入管式电阻炉中进行活化, 活化时通入氮气进行保护, 加热速率控制在 10℃/min。系统研究了活化温度、活化时间和浸渍比对炭化产物比表面积的影响, 优化后的工艺条件为: 活化温度为 751℃, 活化时间为 57 min,  $m$  (氢氧化钠溶液):  $m$  (木质素) = 2.06:1 的浸渍比。

### 3. 碳纤维

碳纤维的主要制备原料为聚丙烯腈[18], 但由于其成本高且为不可再生资源, 开发低成本碳纤维成为目前碳纤维领域的研究热点。木质素[19] [20] 因其价廉易得、可再生而成为制造低成本碳纤维的理想原料。以木质素为原料制备碳纤维有很多方法, 本文着重讨论高温炭化工艺。Otani 等[21] 在 1969 年首先报道了木质素基碳纤维, 采用热熔纺丝法和溶剂纺丝法对硫代木质素, 碱木质素和木质素磺酸盐纺丝, 在 600℃~1000℃ 热处理制得碳纤维。研究人员最初认为木质素和纤维素一样, 炭化前不必进行特殊处理, 但近年来的工作改进了这一过程。张涛等[22] 用不同质量比例的木质素、甲醛与苯酚合成酚醛树脂, 并进一步制备成碳纤维, 在 250℃ 下保温 1 h 进行纤维的预氧化, 在炭化炉中氮气气氛下在 800℃ 下炭化。木质素除了自身可以直接制备碳纤维, 还可以通过与其他物质结合, 制备复合碳纤维。Kubo 等[23] 曾对木质素与 PET 和 PP 的共混纤维分别进行了炭化研究。研究发现: PET 的加入提高了共混纤维炭化的热稳定性, 这样可以加快炭化时的升温速率, PP 的加入有助于形成空心 and/或 多孔碳纤维。而且, 由于此共混体系的相容性较好, 所以炭化制得的纤维表面也非常光滑。显然, 这对基于木质素的高性能产品开发是非常重要的[24]。Lallave 等[25] 将乙醇法木质素(Alcell 木质素)溶解于乙醇中, 利用高压静电纺丝, 制备出直径为 400 nm~2 μm 的木质素纤维, 此纤维在 200℃ 进行稳定化处理 24 h, 然后在 900℃ 碳化, 得到直径为微米及纳米尺度的碳纤维。

### 4. 焦炭

焦炭的制备方法一般包括炭化和活化 2 步, 步骤繁琐且成本较高, 通过木质素直接炭化制备焦炭, 可以简化制备工艺, 降低制备成本。Ramesh K. Sharma 和 Jan B. Wooten 等[26] 研究表明, 木质素在惰性气体下, 当热解温度从 150℃ 升高至 550℃ 时, 焦炭的比率随温度的升高而降低。Huiyan Zhang 和 Rui Xiao 等[27]-[29] 将木质素采用水热法进行降解, 研究结果表明, 木质素的分解程度随着温度的升高而增强, 制得的炭表面粗糙并具有少数囊泡, 在 350℃ 除了羟基外的大部分官能团均消失, 在较高的温度下制备的炭具有更加有序的结晶结构。吴荣兵、肖刚等[30] 将木质素高温炭化后制备出了导电性及孔隙结构良好的焦炭。许啸、曹俊等[31] [32] 发现炭化温度的提高和催化剂的添加有利于焦炭石墨化, 提高焦炭导电性能, 镍基和铁基催化剂可以做木质素炭化的催化剂, 添加催化剂需要采用两步炭化, 此方法获得的焦炭电阻率较小, 可用于制取电磁屏蔽材料等[33]-[35]。

### 5. 炭黑

炭黑可作为黑色染料, 制造中国墨、油墨、油漆等, 也可做橡胶的补强剂, 利用木质素制备炭黑为

木质素的有效利用又增加了一条实用的新途径。美国的 Michael R. Snowdon 等[36]将生物乙醇副产品木质素炭化,制备出了炭黑,此方法先将木质素在球磨机中球磨,然后将其在 900℃氮气氛围下进行炭化,之后再次用球磨机球磨 24 h,用此方法制备出的炭黑粉末碳纯度高于 90%,接近高纯度的炭黑粉末,颗粒尺寸可达到纳米级别,同时还具有优良的导热性、导电性,可应用于墨水、碳粉、涂料、导热膏,导热和导电连接材料等[37][38]。吴丹美[39]利用木质素含量高的糠醛渣制备炭黑并应用于改性橡胶中,制备出的橡胶拉伸强度、撕裂强度、硬度等力学性能参数达到普通橡胶的标准,不仅有效地利用了糠醛渣,还为改性橡胶所需炭黑提供了更加环保的制备方法。

## 6. 其他方面

树脂基炭泡沫具有很大的孔和棱柱,其炭形态为难以石墨化的玻璃态炭,因此密度低,绝热性能优异,广泛应用于绝热、过滤和催化剂等领域。Junyoung Seo 和 Hyounmyung Park 等[40]研究发现,用木质素代替炭泡沫中的不可再生且有毒的苯酚,可以增强炭泡沫的热稳定性、机械性能,增加炭泡沫的含碳量。此外,碳膜电阻是目前电子电器,设备,资讯产品最基本的零组件,钟磊等[41]用木质素与甲醛、苯酚合成得到碳膜,与普通碳膜相比木质素酚醛树脂制备的碳膜具有微纳米孔径的特征,且孔径可控。木质素还可以用于制备离子交换树脂,朱建华等[42]利用木质素磺酸盐和碱木素合成了球形木质素阳离子交换树脂和阴离子交换树脂,具有丰富的孔结构,较好的物理化学性能,可应用于吸附材料,水力材料。

## 7. 展望

木质素炭化材料的应用经近年来的研究,已经在吸附材料、电极材料、碳纤维、塑料改性、色素炭黑等领域得到了应用。但目前,木质素炭化应用的研究尚处于实验室的研究阶段,还未将其大量应用,我们相信在未来的时间里木质素的应用将逐步实现的工业化,木质素代替木材制造各种炭材料将成为木质素研究的一大趋势。结合木质素炭化及应用的现状,木质素苛刻的炭化条件是没能使其工业化的重要原因,且木质素的炭化方法只有高温、水热和微波这三种,所以开发出方法更加简单、更易于实施、低成本的炭化木质素是使木质素炭化材料工业化的关键。

## 基金项目

中央高校基本科研业务费专项资金资助, 2572015CB26; 黑龙江省博士后基金资助, LBH-Z11272。

## 参考文献 (References)

- [1] 韩冬, 沈平平 (2001) 表面活性剂驱油原理及应用. 石油工业出版社, 北京.
- [2] 郭义明 (1995) 植物纤维素化学. 中国轻工业出版社, 北京.
- [3] 蒋挺大 (2001) 木质素. 化学工业出版社, 北京.
- [4] 范艳青, 冯晓锐, 陈雯, 顾云峰 (2002) 活性炭制备技术及发展. *昆明理工大学学报*, **5**, 17-19.
- [5] 卫建, 彭绍军, 杨刚, 等 (2007) 玉米秸秆黑液木质素制备活性炭的研究. *中华纸业*, **11**, 60-62.
- [6] Suhas, Carrott, P.J.M. and Ribeiro Carrott, M.M.L. (2007) Lignin-from natural adsorbent to activated carbon: A review. *Bioresource Technology*, **98**, 2301-2312.
- [7] Mussatto, I.S, Fernandes, et al. (2010) Production, characterization and application of activated carbon from brewer's spent grain lignin. *Bioresource Technology*, **7**, 2450-2457.
- [8] 赵丽媛, 吕剑明, 李庆利, 等 (2008) 活性炭制备及应用研究进展. *科学技术与工程*, **11**, 2914-2919.
- [9] Rodriguez-Mirasol, J., Cordero, T. and Rodriguez, J.J. (1993) Activated carbons from carbon dioxide partial gasification of eucalyptus kraft lignin. *Energy Fuels*, **7**, 133-138.
- [10] Fu, K., Yue, Q., Gao, B., et al. (2013) Preparation, characterization and application of lignin-based activated carbon

- from black liquor lignin by steam activation. *Chemical Engineering Journal*, **228**, 1074-1082.
- [11] 蒋莉, 马飞, 梁国斌, 李婷 (2011) 木质素活性炭的制备及工艺优化. *新型炭材料*, **5**, 396-400.
- [12] 孙勇, 李佐虎 (2007) 利用黑液木质素制备活性炭的研究进展. *中华纸业*, **3**, 62-66.
- [13] Gonzalez-Serrano, E., Cordero, T., Rodríguez-Mirasol, J. and Rodríguez, J.J. (1997) Development of porosity upon chemical activation of kraft lignin with  $ZnCl_2$ . *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **36**, 4832-4839.
- [14] 查瑞涛, 程仁道, 胡惠仁, 潘泉利 (2009) 木质素类吸附剂的研究进展. *离子交换与吸附*, **5**, 475-480.
- [15] Kriaa, A., Hamdi, N. and Srasra, E. (2010) Removal of Cu (II) from water pollutant with Tunisian activated lignin prepared by phosphoric acid activation. *Desalination*, **1**, 179-187.
- [16] Hayashi, J., Muroyama, K., Gomes, V.G. and Watkinson, A.P. (2002) Fractal dimensions of activated carbons prepared from lignin by chemical activation. *Carbon*, **4**, 630-632.
- [17] Hayashi, J., Kazehaya, A., Muroyama, K. and Paul Watkinson, A. (2000) Preparation of activated carbon from lignin by chemical. *Carbon*, **38**, 1873-1878.
- [18] Huang, X. (2009) Fabrication and properties of carbon fibers. *Materials*, **2**, 2369-2403.
- [19] Norgren, M. and Edlund, H. (2014) Lignin: Recent advances and emerging applications. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **19**, 409-416.
- [20] 芦长椿 (2013) 碳纤维供求状况与生产成本. *合成纤维*, **2**, 1-5.
- [21] 许园 (2007) 木质素碳纤维的制备与结构和性能研究. 硕士论文, 东华大学, 上海.
- [22] 张涛, 沈青 (2009) 木质素酚醛树脂碳纤维的制备及表征. *纤维素科学与技术*, **2**, 6-11.
- [23] Kubo, S. and Kadla, J.F. (2005) Lignin-based carbon fibers: Effect of synthetic polymer blending on fiber properties. *Journal of Polymers and the Environment*, **2**, 97-105.
- [24] 成会明 (2002) 纳米碳管制备、结构、物性及应用. 化学工业出版社, 北京.
- [25] Lallave, M.B.J., Ruiz-Rosas, R., Rodriguez-Mirasol, J., Cordero, T., Otero, J.C., Marquez, M., Barrero, A. and Loscertales, I.G. (2007) Filled and hollow carbon nanofibers by coaxial electrospinning of alcell lignin without binder polymers. *Advanced Materials*, **23**, 4292-4296.
- [26] Sharma, R.K., Wooten, J.B., Baliga, V.L., Lin, X.H., Chan, W.G. and Hajaligol, M.R. (2004) Characterization of chars from pyrolysis of lignin. *Fuel*, **83**, 1469-1482.
- [27] Hu, J., Shen, D.K., Wu, S.L., Zhang, H.Y. and Xiao, R. (2014) Effect of temperature on structure evolution in char from hydrothermal degradation of lignin. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, **106**, 118-124.
- [28] Cao, J., Xiao, G., Xu, X., Shen, D.K. and Jin, B.S. (2013) Study on carbonization of lignin by TG-FTIR and high-temperature carbonization reactor. *Fuel Processing Technology*, **106**, 41-47.
- [29] Hosoya, T., Kawamoto, H. and Saka, S. (2009) Role of methoxyl group in char formation from lignin-related compounds. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, **84**, 79-83.
- [30] 吴荣兵, 肖刚, 陈冬, 周慧龙, 倪明江, 高翔, 岑可法 (2014) 木质素高温炭化制备导电焦炭特性研究. *浙江大学学报: 工学版*, **10**, 1752-1757.
- [31] 许啸, 肖刚, 曹俊 (2013) 木质素焦炭导电特性的拉曼分析. *东南大学学报: 自然科学版*, **1**, 115-119.
- [32] Kuznetsov, B.N. and Shchipko, M.L. (1995) The conversion of wood lignin to char materials in a fluidized bed of Al-Cu-Cr oxide catalysts. *Bioresource Technology*, **52**, 13-19.
- [33] Crestini, C. (2005) Methyltrioxorhenium: A new catalyst for the activation of hydrogen peroxide to the oxidation of lignin and lignin model compounds. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **13**, 2569-2578.
- [34] Bozell, J.J. and Chatterjee, S. (2012) Metal catalyzed oxidation of lignin and related compounds. US Patent No. US20140249300 A1.
- [35] 周慧龙, 肖刚, 吴荣兵, 黄磊, 倪明江, 高翔, 岑可法 (2014) 炭化温度对木质素导电炭石墨化结构的影响. *浙江大学学报: 工学版*, **11**, 2066-2071.
- [36] Snowdon, M.R., Mohanty, A.K. and Misra, M. (2014) A study of carbonized lignin as an alternative to carbon black. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **5**, 1257-1263.
- [37] Lora, J.H. and Glasser, W.G. (2002) Recent industrial applications of lignin: A sustainable alternative to nonrenewable materials. *Journal of Polymers and the Environment*, **10**, 39-48.
- [38] Huang, J. (2002) Carbon black filled conducting polymers and polymer blends. *Advances in Polymer Technology*, **21**, 299-313.
- [39] 吴美丹 (2012) 糠醛渣制备炭黑及炭黑改性橡胶. 硕士论文, 华南理工大学, 广州.

- [40] Seo, J., Park, H., Shin, K., *et al.* (2014) Lignin-derived macroporous carbon foams prepared by using poly(methyl methacrylate) particles as the template. *Carbon*, **76**, 357-367.
- [41] 钟磊, 沈青, 丁虹, 王志鑫 (2004) 木质素酚醛树脂炭膜的制备及表征. *纤维素科学与技术*, **4**, 19-22.
- [42] 朱建华, 司徒锋 (1999) 球型木质素碳化树脂的制备及性能研究. *离子交换与吸附*, **4**, 344-348.