

KOH 微波活化法处理竹炭的研究



GAO Long-lan

高龙兰, 刘玉环, 罗爱香, 罗洁, 阮榕生*

(南昌大学食品科学与技术国家重点实验室; 生物质转化教育部工程研究中心, 江西 南昌 330047)

摘 要: 研究了以自制的快速裂解产物竹炭为原料, 采用 KOH-微波辐射活化法制备竹质活性炭。利用正交试验探讨了不同因素对竹质活性炭性质的影响。最佳工艺条件为 KOH 质量分数 25%, 浸渍时间 24 h, 微波功率 800 W, 活化时间 7 min, 所制备的活性炭产品的碘吸附值为 1 239.08 mg/g, 亚甲基蓝吸附值为 274.95 mg/g, 比表面积为 1 394.16 m²/g, 亚甲基蓝吸附值为国家一级品标准

(GB/T 13803.2-1999) 的 2.04 倍, 同时测定了活化前后竹炭的红外光谱。结果表明, 活化后竹炭表面结构有了较大的修饰, 增加了较多的表面化学官能团, 从而提高了竹炭的比表面积和吸附性能。

关键词: 竹炭; 微波辐射; 吸附性能; 比表面积

中图分类号: TQ424.19

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2009)01-0091-04

Study on Activation of Bamboo Charcoal by KOH-microwave Method

GAO Long-lan, LIU Yu-huan, LUO Ai-xiang, LUO Jie, RUAN Rong-sheng

(State Key Laboratory of Food Science and Technology, Nanchang University;
Engineering Research Center of Biomass Conversion, MOE, Nanchang 330047, China)

Abstract: The preparation of activated carbon from bamboo charcoal by fast pyrolysis using KOH-microwave irradiation method was researched. The effects of different conditions on the properties of bamboo-based activated carbon were systematically studied via orthogonal experiments. The optimum conditions were as follows: mass fraction of KOH solution 25%, impregnating time 24 h, microwave power 800 W and activating time 7 min. Under the above conditions, iodine adsorption value of activated carbon was 1 239.08 mg/g, methylene blue adsorption value was 274.95 mg/g, which was 2.04 times of the level specified for the first grade in GB/T 13803.2-1999 standard, and specific surface area was 1 394.16 m²/g. Meanwhile, FT-IR spectra of bamboo charcoal before/after activating were tested. The results showed that surface structure of bamboo charcoal was modified greatly after activation, more surface chemical functional groups were created and specific surface area and adsorption properties of bamboo charcoal were also raised.

Key words: bamboo charcoal; microwave irradiation; adsorption properties; specific surface area

竹炭是竹材快速热裂解得到的主要产品之一, 其质地坚硬, 疏松多孔, 具有良好的表面特性, 又由于灰分低, 具有良好的燃烧特性^[1-2]。我国竹资源丰富^[3-4], 竹炭产量高, 以竹炭作吸附剂在环境保护、医学、食品和材料等领域具有广泛的应用前景^[5-7]。为了提高竹炭产品的比表面积与吸附能力, 常常对竹炭进行活化。国内已有不少厂家和科研单位进行研究, 尤以磷酸法制备活性炭^[8-10]的研究较多, 也有微波活化制备活性炭^[11-13]。本研究采用 KOH 微波辐射活化法处理快速裂解所得竹炭, 利用正交试验设计优化工艺条件, 并对活化前后的竹炭性质进行比较分析。

1 实验部分

1.1 原料、试剂及仪器

原料: 竹炭(自制)。试剂: 氢氧化钾、亚甲基蓝、磷酸氢二钠、磷酸二氢钾、碘、碘化钾、硫代硫酸钠、

收稿日期: 2008-01-15

基金项目: 江西省重点攻关项目(Z02698); 长江学者和创新团队发展计划(IRT0540)

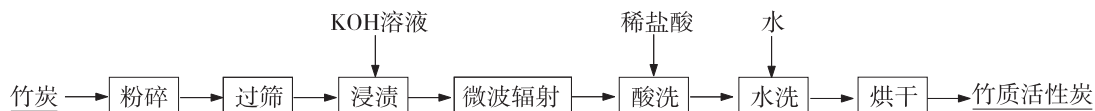
作者简介: 高龙兰(1982-), 女, 山东新泰人, 硕士生, 研究方向: 食物(含生物质)资源开发与利用

* 通讯作者: 阮榕生(1963-), 男, 美国, 教授, 博士生导师, 主要从事生物质能源方面的研究; E-mail: nhgsypsldmj@yahoo.com.cn。

可溶性淀粉、硫酸铜、98 % 硫酸、37 % 盐酸等均为分析纯；溴化钾为色谱纯。仪器：四两装高速中药粉碎机，MAS-I-900 型常压微波辅助合成反应仪，SHB-III 循环水式多用真空泵，电热恒温鼓风干燥箱，BS323S 电子天平，HQL1508 大振幅恒温冷冻摇床 721 W 微机型可见分光光度计，3H-2000III 型全自动氮吸附比表面积测试仪，Nicolet FT-IR 5700 型傅立叶红外光谱仪。

1.2 方法

1.2.1 工艺过程 KOH 微波辐射活化法处理竹炭的工艺流程如下图所示。



先把竹废料微波裂解制备得到的炭样粉碎过筛(833~246 μm)，称取炭粉 8.0 g，用 40 mL 一定浓度的 KOH 溶液浸泡，浸泡一段时间后滤干，放入带盖瓷坩锅中，然后送入微波炉并采用不同的微波功率加热使之活化。对活化后的产品先冷却到室温，接着进行酸洗(酸洗采用体积分数为 10 % 的稀盐酸溶液)、漂洗(使物料的 pH 值在 6~7 之间)、抽滤、烘干，最后得到活化的竹质活性炭产品。

1.2.2 炭样的性质测定 吸附性能的测定：按 GB/T 7702.6 - 1997 测定亚甲基蓝吸附性能，按 GB/T 7702.8 - 1997 测定碘吸附性能。

比表面积的测定：将活化后的竹炭研磨至 165 μm 左右，采用液氮作为吸附介质，在比表面积测试仪上进行测试。

红外光谱的测定：用玛瑙研钵研磨竹炭试样，然后制成 KBr 窗片，采用美国 Nicolet 公司的 5700 型红外光谱仪进行分析，扫描速率为 32 次/min，分辨率为 4 cm^{-1} 。

1.2.3 试验方法与内容 根据 KOH 微波辐射活化法处理竹炭的特点，经过初步试验研究，选定对活性炭性能影响较大的 KOH 质量分数、浸渍时间、微波功率、活化时间作为试验的 4 个因素，每个因素选取 4 个水平，采用正交试验法，选用 $L_{16}(4^5)$ 正交设计表，通过正交试验对 KOH 微波辐射活化法处理竹炭的工艺条件进行优化。

2 结果与讨论

2.1 正交设计统计分析

按照 $L_{16}(4^5)$ 正交设计制备出 16 组活性炭样品，对每一组炭样的吸附性能及比表面积测定均重复试验 3 次，取平均值作为试验结果。同时也测定了原始竹炭的性质，原始竹炭的碘吸附值为 580.84 mg/g，亚甲基蓝吸附值为 41.34 mg/g，比表面积为 88.44 m^2/g 。由表 1 可以看出，一般而言，炭样的吸附值越大，其比表面积也越大；经 KOH 微波辐射活化处理后的炭样，其吸附值和比表面积比原始竹炭都有明显的增大，说明效果显著；且用不同制备工艺条件处理后所得的炭样，其性能也相差较大。

为了判断所选的 4 个因素对竹质活性炭性能所产生影响的强弱程度，并确定最佳工艺条件，采用极差分析方法分析，其结果如表 1 所示。

分析表 1 中的数据，比较 R 值可得出：碘吸附值： $A > B > D > C$ ；亚甲基蓝吸附值： $D > A > B > C$ ；比表面积： $A > D > B > C$ 。

各最佳水平按因素主次顺序排列为：碘吸附值 $A_4 > B_2 > D_3 > C_4$ ；亚甲基蓝吸附值 $D_3 > A_4 > B_4 > C_4$ ；比表面积 $A_4 > D_3 > B_2 > C_4$ 。

综合产品各项指标，分析各因素最佳水平顺序，既考虑活化竹炭的吸附性能，又兼顾活化竹炭的比表面积，可以得到在试验条件下的最佳工艺条件为： $A_4B_2C_4D_3$ ，即 KOH 质量分数 25 %，浸渍时间 24 h，微波功率 800 W，活化时间 7 min。在此条件下制得的活化竹炭产品的碘吸附值为 1 239.08 mg/g，亚甲基蓝吸附值为 274.95 mg/g，比表面积为 1 394.16 m^2/g 。产品的吸附指标超过了国家一级品标准(GB/T 13803.2 - 1999)的要求。而最佳工艺条件下活化的竹炭，其亚甲基蓝吸附值为国家一级品标准的 2.04 倍。

表 1 正交试验结果
Table 1 Results of orthogonal test

试验号 No.	A KOH 质量分数/% KOH mass fraction	B 浸渍时间/h impregnation time	C 微波功率/W microwave power	D 活化时间/min activation time	碘吸附值/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) iodine number	亚甲基蓝吸 附值/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) methylene blue adsorption	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) specific surface area
1	10	12	200	3	642.37	60.98	119.97
2	10	24	400	5	734.57	65.17	448.64
3	10	36	600	7	652.17	105.77	571.15
4	10	48	800	9	702.97	75.89	508.15
5	15	12	400	7	703.82	90.29	711.25
6	15	24	200	9	877.43	121.47	656.50
7	15	36	800	3	647.29	63.11	251.00
8	15	48	600	5	1071.2	276.93	856.85
9	20	12	600	9	681.72	70.42	412.90
10	20	24	800	7	1236.5	262.72	1388.60
11	20	36	200	5	713.21	78.35	412.80
12	20	48	400	3	876.99	116.15	765.81
13	25	12	800	5	939.48	180.52	958.79
14	25	24	600	3	873.93	106.72	980.47
15	25	36	400	9	894.52	131.77	904.80
16	25	48	200	7	944.98	149.99	1026.90
k_1	683	742	794	760			
k_2	825	931	802	865			
k_3	877	727	820	884			
k_4	913	899	882	789			
R	230	204	88	124			
k'_1	77	100.6	102.7	86.7			
k'_2	138	139	100.8	150.2			
k'_3	131.9	94.8	140	152.2			
k'_4	142.2	154.7	145.6	99.9			
R'	65.2	60.0	44.8	65.5			
k''_1	412	551	554	529			
k''_2	619	869	708	669			
k''_3	745	535	705	924			
k''_4	968	789	777	621			
R''	556	334	223	395			

2.2 竹炭的红外光谱分析

竹炭的吸附性能主要取决于其孔径结构(孔形状、尺寸及分布)和表面化学结构。表面化学官能团作为活性中心支配了竹炭表面化学性质^[14-15]。因此试验比较了竹炭活化前后的红外光谱图,如图 1 所示。

从图 1 可以看出,竹炭未活化时表面官能团较少,只在 3438 和 2051 cm^{-1} 等处有较强的吸收峰。KOH 微波活化后的竹炭在 3431 cm^{-1} 附近有一个强而宽的吸收峰,说明活化后炭样中可能有大量酚羟基或羧酸的存在,但在羰基的特征吸收峰 1700 cm^{-1} 附近只有微弱的小峰,表明了酸性羧基的含量极少,大量存在的是酚羟基。此外,在 2300~2950 cm^{-1} 以及 1700~1800 cm^{-1} 附近有较多的吸收,说明了该炭样中也可能有醛酮的存在;又由于 C—O 的伸缩振动引起的强吸收能与其它振动产生强烈的耦合,故在 1110~1000 cm^{-1} 处出现了较强的吸收,它表明酯、醚、醇的存在。由此可见,竹炭经 KOH 微波活化处理后,表面结构有了较大的修饰,增加了较多的表面化学官能团,特别是含氧基团,从而提高了竹炭的比表面积,增强了竹炭的吸附性能。

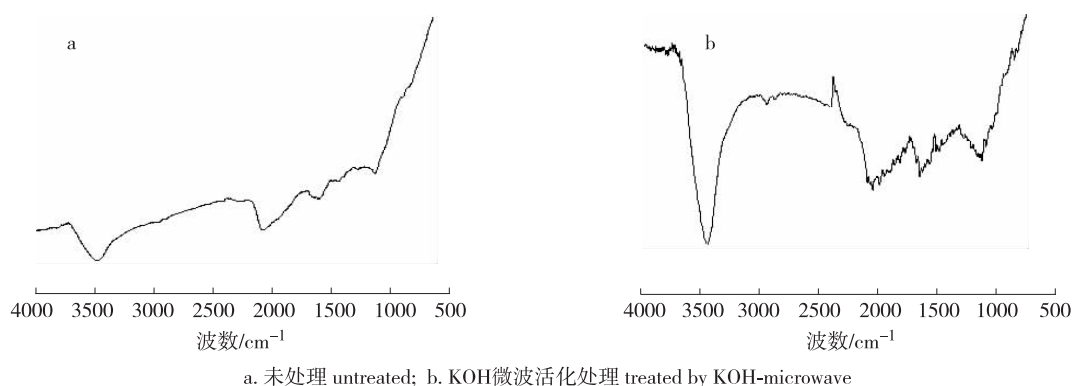


图1 红外光谱图

Fig. 1 Infrared spectra

3 结论

3.1 实验结果表明,以自制的竹炭为原料,在一定工艺条件下,采用 KOH 微波活化法处理,能增多其表面化学官能团,增大其比表面积和吸附能力,产品的碘吸附值和亚甲基蓝吸附值指标超过了国家一级品标准(GB/T 13803.2-1999)的要求。

3.2 在本试验条件下,以自制的竹炭为原料,采用 KOH 微波辐射活化法制备竹质活性炭的最佳工艺条件为:KOH 质量分数 25%,浸渍时间 24 h,微波功率 800 W,活化时间 7 min;在此工艺条件下制备的竹质活性炭,其碘吸附值为 1 239.08 mg/g,亚甲基蓝吸附值为 274.95 mg/g,比表面积为 1 394.16 m²/g,其亚甲基蓝吸附值为国家一级品标准的 2.04 倍。

参考文献:

- [1] 蒋剑春,邓先伦,张燕萍,等. 竹材热解特性研究[J]. 林产化学与工业,2005,25(增刊):15-18.
- [2] 邓先伦,蒋剑春,应浩,等. 竹炭制活性炭的研究[J]. 林产化工通讯,2004,38(5):2729.
- [3] 萧江华. 我国竹业发展现状与对策[J]. 竹子研究汇刊,2000,19(1):1-8.
- [4] 徐有明,郝培应,刘清平. 竹材性质及其资源开发利用的研究进展[J]. 东北林业大学学报,2003,31(5):71-77.
- [5] HAMEED B H, DIN A T M, AHMAD A L. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 141(3):819-825.
- [6] 黄彪,高尚愚. 竹炭、竹醋液生产技术与应用研究综述[J]. 福建林学院学报,2003,23(1):93-96
- [7] 张文标,叶良明,张宏,等. 竹炭生产和应用[J]. 竹子研究汇刊,2001,20(2):49-54
- [8] 张会平,叶李艺,杨立春. 磷酸活化法活性炭的吸附性能和孔结构特性[J]. 化工进展,2004,23(5):524-528.
- [9] 张会平,叶李艺,杨立春. 磷酸活化法制备木质活性炭研究[J]. 林产化学与工业,2004,24(4):49-52.
- [10] 邓先伦,蒋剑春,姜兆雄. 竹屑磷酸法制备活性炭的研究[J]. 林产化学与工业,2005,25(4):31-34.
- [11] 彭金辉,张利波,张世敏,等. 微波加热烟杆制备微孔活性炭的研究[J]. 材料科学与工程学报,2006,24(1):57-61,88.
- [12] 蒋卉,蒋文举. 微波法制玉米秸秆活性炭工艺条件及性能研究[J]. 林产化学与工业,2005,25(4):91-93.
- [13] 陈丛瑾,黎跃,赵兰线. 微波氯化锌法马占相思木材剩余物制备活性炭[J]. 林产化学与工业,2007,27(1):101-103.
- [14] 范延臻,王宝贞. 活性炭表面化学[J]. 煤炭转化,2000,23(4):26-30.
- [15] 刘守新,隋淑娟,孙承林. 臭氧对活性炭表面化学结构及 Cr⁶⁺ 吸附性质的影响[J]. 林产化学与工业,2006,26(1):33-36.