

## 磷酸法竹质颗粒活性炭的制备研究



WANG Zhi-gao

王志高, 蒋剑春, 邓先伦, 常 侠, 童娅娟, 刘汉超

(中国林业科学研究院 林产化学工业研究所; 国家林业局 林产化学工程  
重点开放性实验室, 江苏 南京 210042)

**摘 要:** 以竹屑为原料, 采用磷酸法活化, 制得了中微孔发达的颗粒活性炭: A 法焦糖脱色率 70%, 亚甲基蓝吸附值 210 mg/g, 碘吸附值 1 100 mg/g 以上, 丁烷工作容量 132 g/L, 强度 95% 以上。其孔分布以中微孔为主 ( $R_n < 2.6$  nm), 达到了 86.3%。适合于液体脱色精制和汽油蒸气的回收之用。对制备过程中捏合温度和时间、捏合过程中有无空气参与反应以及活化温度等工艺对颗粒活性炭性能的影响进行了研究考察, 发现捏合过程中空气参与反应有利于造就发达的中微孔结构, 活化温度的提高 ( $> 500$  °C) 使得孔分布向着微孔方向发展。并通过改进捏合工艺和添加催化剂, 使得颗粒活性炭的性能和表观光洁度得到提高。

**关键词:** 竹屑; 颗粒活性炭; 脱色; 汽油蒸气

中图分类号: TQ424.19

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2007)02-0036-05

## Study on Preparation of Granular Activated Carbon from Bamboo Sawdust Activated with $H_3PO_4$

WANG Zhi-gao, JIANG Jian-chun, DENG Xian-lun, CHANG Xia, TONG Ya-juan, LIU Han-chao

(Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF; Key and Open Lab. on  
Forest Chemical Engineering, SAF, Nanjing 210042, China)

**Abstract:** Granular activated carbon (GAC) was made from bamboo sawdust by activation with  $H_3PO_4$ . The properties of the product are: decolorization of caramel A 70%; methylene blue adsorption 210 mg/g; iodine number  $> 1 100$  mg/g, *n*-butane working capacity (BWC) 132 g/L; abrasive resistance  $> 95$ %. It exhibits a high percentage of microporosity and mesoporosity ( $R_n < 2.6$  nm), amounting to 86.3%, which can be applied to decolorize and refine liquid, and recover gasoline vapor. Effects of affecting factors in preparing process, such as temperature and time of kneading, with or without air participation during kneading, and activation temperature on the properties were investigated. It was found that air participation in reaction during kneading contributes greatly to create a high percentage of microporosity and mesoporosity, and increased activation temperature ( $> 500$  °C) can lead to develop micropores. Moreover, with improvement on kneading and adoption of catalysts, both properties and surface smoothness of GAC were improved greatly.

**Key words:** bamboo sawdust; granular activated carbon; decolorization of liquid; gasoline vapor

竹子在我国资源十分丰富, 而且生长期短, 是一种很好的可再生资源。以竹材加工剩余物为原料制备活性炭, 不仅可解决竹材废弃物的环保污染问题, 而且可充分利用这一资源, 生产出用途极为广泛、对国民经济发展起重要作用的活性炭, 使之变废为宝, 产生较好的经济、环境和社会效益。以竹质原料制备活性炭, 国内已有文献报道<sup>[1-3]</sup>。主要有水蒸气活化和磷酸活化两大方法。以磷酸为活化剂制备竹质活性炭, 国内已达到工业化规模。蒋应梯等<sup>[1]</sup>以竹刨花为原料, 采用磷酸活化制取粉状活性炭。邓先伦等<sup>[2]</sup>以竹屑为原料, 利用连续内热式回转炉及配套设备, 用磷酸法生产竹屑活性炭。这些研究均集中在粉状活性炭的制备生产上。到目前为止, 国内磷酸法竹质颗粒活性炭的制备、生产研究尚未见报道。水蒸气活化法<sup>[3]</sup>虽然能制备竹质不定型颗粒活性炭, 但产品缺少表征糖液脱色性能的孔结构, 因

收稿日期: 2005-12-26

基金项目: 国家“十五”科技攻关项目资助(2004BA506B0402)

作者简介: 王志高(1969-), 男, 江苏兴化人, 助理研究员, 硕士, 从事活性炭产品及应用工艺的研发。

而很难适应糖液脱色精制之用。另据报道<sup>[4]</sup>,用于汽油蒸气回收的颗粒活性炭也是用磷酸法生产,但目前国内市场很少。鉴于国内市场对这种颗粒活性炭的需求越来越紧迫,研究开发糖液脱色用和汽油蒸气回收用的颗粒活性炭制备工艺已是当务之急。为此,本研究在磷酸法竹质粉状活性炭制备工艺基础上,探索采用磷酸活化制备竹质颗粒活性炭的工艺,以便尽快促进该产品工业化。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料与设备

**原料:**竹屑,带有小竹片和纵向长条,竹青已去除,筛去小于0.5 mm的粉末,含水分9.7%,产自江苏溧阳和浙江衢州;磷酸,质量分数85%,化学纯。**设备:**为自动恒温烘箱、捏合机、自制成型机、自动恒温马弗炉、自动恒温调节器、724型分光光度计等。

### 1.2 制备方法

将竹屑和一定浓度的磷酸溶液按一定比例混合搅拌充分后,用捏合机在设定的温度下塑化处理一定时间,然后再在自制成型机上压制成型,将成型好的柱状颗粒在一定温度下干燥硬化后,在400~550℃下活化2.5~3 h,洗涤,干燥,分析。具体实验方法和工艺流程见文献[5]。

### 1.3 分析方法

活性炭的常规性能测定按GB/T 12496-1999方法进行。丁烷工作容量(BWC)的测定参照美国标准ASTM D5228-1993。孔径、孔容以及比表面积采用AS-703吸附仪测定(以甲醇为吸附质,用开尔文方程计算)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 工艺条件的影响

不同制备工艺对竹质颗粒活性炭的影响结果见表1。

**2.1.1 捏合工艺的影响** 实验2、4、8、14和1、3、7、13,是两组相对应的,除捏合反应有无空气参与的不同外其他条件均相同,考察捏合机的导热油油温对竹质颗粒活性炭制备工艺和性能影响的对比实验(见表1)。从实验结果可以看出:竹屑磷酸混合料捏合反应时,无论有无空气参加反应,反应所需的时间都随导热油油温的增加而缩短,直到190℃时物料反应太快而生成的焦油量<sup>[5]</sup>太少导致无法成型(见实验13、14)。从所制备的颗粒活性炭的性能来看,无论常规吸附指标还是BWC随导热油油温增加均变化不大,密度变化也不大。但强度有所下降,成型颗粒表面逐渐变得粗糙。这些变化可能都与反应生成的焦油量随着导热油油温的增加而减少有关。

对比以上两组实验结果,可以得出结论:在捏合反应时通入空气,不仅缩短了捏合反应时间,而且很大程度上提高了所制颗粒活性炭的吸附性能,亚甲基蓝吸附值和碘吸附值提高得很明显,亚甲基蓝吸附值上升了20~50 mg/g,碘吸附值上升了30~200 mg/g,这种差异在导热油油温低时表现得尤为明显。由于活性炭吸附碘、亚甲基蓝和焦糖这3种色素物质最小孔隙直径分别为1.0、1.5以及2.8 nm<sup>[6]</sup>,因此,可用活性炭对这3种物质的吸附力变化来评价活性炭的孔结构发生的变化。亚甲基蓝吸附值和碘吸附值的增加,说明了活性炭中的中微孔结构变得发达,而造成该结果的主要原因是捏合过程中空气参与了反应。因此,这一结果说明了在磷酸法制备颗粒活性炭过程中,空气参与反应对造就颗粒活性炭发达的中微孔结构起着非常关键的作用。这可能是与空气中的氧同时参与了磷酸对竹材的侵蚀造孔有关。这种发达的中微孔结构也导致了丁烷工作容量的提高,其提高幅度达到15~25 g/L。与吸附性能相反的是,强度和密度在有空气参与反应的情况下都有一定程度的降低,这可能与空气参加反应后,对炭骨架的侵蚀程度加剧有关,也可能与部分气体残留到塑化捏合料中,致使颗粒料的密实度下降有关。

实验4、5、6是在其他工艺条件相同时,考察捏合时间对成型颗粒活性炭性能的影响。由这3次实验的结果可以看出:延长捏合时间,所制颗粒活性炭的吸附性能和密度基本不变,而强度却随之下降,直至塑化捏合料太干而无法成型(见实验9)。这是由于延长捏合时间,塑化捏合料中的水分由于加热蒸

发逐渐减少,其中反应生成的焦油也渐渐挥发、炭化,导致塑化捏合料的塑性降低,成型性渐差,表现为颗粒表面不光洁,毛刺增多,强度也随之下降。

表 1 制备工艺条件对竹质颗粒活性炭的性能影响

Table 1 Effects of preparation technology on the properties of bamboo granular activated carbon(GAC)

实验号 No.	捏合工艺 kneading technology			活化温度/℃ activation temp.	亚甲基蓝 吸附值/ (mg · g <sup>-1</sup> ) methylene blue adsorption	A 法焦糖 脱色率/% decolorization of caramel A	碘吸附值/ (mg · g <sup>-1</sup> ) iodine number	密度/ (g · cm <sup>-3</sup> ) density	BWC/ (g · L <sup>-1</sup> )	强度/% abrasion resistance
	油温 <sup>1)</sup> /℃ oil temp.	时间 <sup>2)</sup> /min time	空气 air							
1	130	210	无 no	450	157.5	60	806.0	0.34	83.4	96.5
2	130	130	有 aerating	450	202.5	70	999.7	0.32	110.0	97.1
3	150	150	无 no	450	180.0	70	907.4	0.31	96.0	96.9
4	150	90	有 aerating	450	202.5	70	934.7	0.31	113.4	92.7
5	150	120	有 aerating	450	202.5	70	936.8	0.31	112.0	88.8
6	150	130	有 aerating	450	202.5	70	940.2			
7	170	90	无 no	450	157.5	70	814.0	0.36	85.2	95.5
8	170	45	有 aerating	450	202.5	70	987.2	0.32	111.0	89.4
9	170	45	有 aerating	400	202.5	70	864.0	0.32	98.7	86.4
10	170	45	有 aerating	500	210.0	—	1090.0	0.30	90.6	91.3
11	170	45	有 aerating	550	202.5	—	1090.0	0.31	89.6	93.6
12	170	90	有 aerating	450	210.0	70	1105.6	0.31	132.0	95.8
13	190	35	无 no	450	172.5	70	945.2			
14	190	30	有 aerating	450	195	40	985.9			
15 <sup>3)</sup>	170	90	有 aerating	450	270	>100	1000.3	0.34	120.0	95.9

1)为加热捏合机的导热油油温 temp. of heat transfer oil to heat kneader; 2)为从捏合开始到塑化完成的终点所需的时间 time from start to the end of kneading; 3)制备工艺同实验 12,但材质为木屑 same technology as No. 12, but bamboo sawdust is replaced by wood sawdust; 表中“—”为该指标很低,无法定量 “—” means too low to determine; 空白为颗粒无法成型,该指标无法测定 blank means unmeasured due to be hard to mould

**2.1.2 活化温度的影响** 实验 8~11 为同等实验条件下,考察活化温度对颗粒活性炭性能的影响。由实验结果可知:1)随着活化温度的提高,A 法焦糖脱色率在活化温度升为 500℃ 时降到几乎为零;亚甲基蓝吸附值几乎没变;碘吸附值却逐渐升高,在活化温度为 500℃ 时,达到最大值。这种吸附性能随着活化温度的升高而变化的趋势,反映了活性炭的孔结构随着温度的升高向着微孔方向发展。2)丁烷工作容量在温度增加到 450℃ 时,达到最高点,而后随着活化温度的升高,逐渐降低。3)密度随活化温度的提高变化不大,而强度却有提高。

## 2.2 竹质颗粒活性炭性能的提高

通过以上实验研究,初步探索到制备竹质颗粒活性炭的工艺。但由以上结果可以看出,所制备出的颗粒活性炭或者是吸附性能好,但强度不高;或者是强度好,吸附性能不高。而且从实验中看到,所制备的颗粒活性炭在没有空气参与反应的条件下表面光洁,吸附性能差;在有空气参与反应的条件下吸附性能较好,但表面不光洁。为了解决这个问题,本研究通过改进捏合工艺,加入合适的催化剂,使得捏合塑化好的混合料,塑性合适,含焦油量适中,脱气良好,压制出来的成型颗粒表面光洁度高,制备出来的颗

粒活性炭性能得到提高(见表1中的实验12),与实验8的结果对比,亚甲基蓝吸附值由202.5 mg/g提高到210 mg/g,碘吸附值由987.2 mg/g提高到1 105.6 mg/g,A法焦糖脱色率始终维持在70%的水平,丁烷工作容量由111 g/L提高到132 g/L,强度也由89.4%提高到95.8%。这种由竹屑制备得到的颗粒活性炭既可以用在液体的脱色精制上,也可以用在汽油蒸气的回收上。

### 2.3 竹质颗粒活性炭孔结构的分析

由表1可看出:与木质颗粒活性炭相比(实验15炭样),本研究制备的竹质颗粒活性炭,其A法焦糖脱色率不高,亚甲基蓝吸附值也不高,碘吸附值相当,强度和密度也相当。但丁烷工作容量却和木质颗粒活性炭相差不大,尤其实验12炭样,其丁烷工作容量超过了相同制备工艺下的木质颗粒活性炭。为了探讨这其中的原因,本研究分析了实验12和15颗粒活性炭的微观孔结构,结果见表2和图1。

表2 竹、木屑颗粒活性炭的孔径分布测定结果<sup>1)</sup>

Table 2 Pore distribution data of GAC samples of bamboo and wood

实验12 竹质颗粒活性炭样 No. 12 bamboo GAC			实验15 木质颗粒活性炭样 No. 15 wood GAC		
$R_n/\text{nm}$	$\Delta V_i/(\mu\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta V_i/V_n/\%$	$R_n/\text{nm}$	$\Delta V_i/(\mu\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta V_i/V_n/\%$
9~11	7.9	0.8	9~11	8.7	1.0
7~9	15.9	1.6	7~9	18.0	2.0
5~7	30.5	3.0	5~7	38.5	4.3
4.2~5.0	14.9	1.5	4.2~5.0	20.5	2.3
3.4~4.2	29.2	2.9	3.4~4.2	43.5	4.9
3.0~3.4	20.8	2.1	3.0~3.4	38.4	4.3
2.6~3.0	20.1	2.0	2.6~3.0	40.3	4.5
2.2~2.6	33.1	3.3	2.2~2.6	65.7	7.4
1.8~2.2	45.9	4.6	1.8~2.2	76.4	8.6
1.6~1.8	32.0	3.2	1.6~1.8	39.2	4.4
1.4~1.6	45.7	4.5	1.4~1.6	44.4	5.0
1.2~1.4	106.5	10.6	1.2~1.4	110.1	12.4
1.0~1.2	167.4	16.6	1.0~1.2	77.8	8.8
0.9~1.0	103.2	10.3	0.9~1.0	54.9	6.2
< 0.9	334.0	33.2	< 0.9	213.2	24.0
$\Sigma \Delta V_i$	1006.8 $\mu\text{L/g}$		$\Sigma \Delta V_i$	889.6 $\mu\text{L/g}$	
$\Sigma \Delta S_i$	1328 $\text{m}^2/\text{g}$		$\Sigma \Delta S_i$	911 $\text{m}^2/\text{g}$	

1)  $R_n$ —活性炭的孔半径 pore radius of activated carbon, nm;  $\Delta V_i$ —活性炭一定孔径范围内的孔容积 pore volume of certain pore width of activated carbon,  $\mu\text{L/g}$ ;  $\Delta V_i/V_n$ —活性炭一定孔径范围内的孔容积的百分数 pore volume percentage of certain pore width of activated carbon, %;  $\Sigma \Delta V_i$ —活性炭的总孔容积 total pore volume of activated carbon,  $\mu\text{L/g}$ ;  $\Sigma \Delta S_i$ —活性炭的总比表面积 total specific surface area of activated carbon,  $\text{m}^2/\text{g}$

由表2和图1可以看到:1)从总孔容积和比表面积看,竹质颗粒活性炭样明显比木质颗粒活性炭样高,前者分别为1 006.8  $\mu\text{L/g}$ 和1 328  $\text{m}^2/\text{g}$ ,后者分别为889.6  $\mu\text{L/g}$ 和911  $\text{m}^2/\text{g}$ ,表明竹质颗粒活性炭比木质颗粒活性炭的微观孔结构发达;2)从孔径分布看(按照美国专利介绍<sup>[7]</sup>的分类标准),微孔( $R_n < 0.9 \text{ nm}$ )范围内孔容积,竹质颗粒活性炭是1 006.8  $\mu\text{L/g}$ ,比木质颗粒活性炭(889.6  $\mu\text{L/g}$ )大;中小孔( $0.9 \text{ nm} \leq R_n < 2.5 \text{ nm}$ )范围内孔容积,竹质颗粒活性炭超过了木质颗粒活性炭13.9%,达到了533.8  $\mu\text{L/g}$ ;而中大孔( $2.5 \text{ nm} \leq R_n < 25 \text{ nm}$ )范围内孔容积,竹质颗粒活性炭139  $\mu\text{L/g}$ ,比木质颗粒活性炭(207.9  $\mu\text{L/g}$ )低得多。这种孔径分布正好与它们的焦糖脱色率、亚甲基蓝吸附值以及碘吸附值的结果相对应。从而解释了上述现象;3)从整个孔径分布看,竹质颗粒活性炭具有发达的微孔和中小孔结构,而中大孔范围内容积低。这种独特的孔结构决定了其丁烷工作容量高,与文献[8]报道的结果相同。说明竹质颗粒活性炭更适合于汽油蒸气的回收之用。

## 3 结论

3.1 以竹屑为原料,采用磷酸法制备颗粒活性炭是可行的。产品的亚甲基蓝吸附值210 mg/g,A法焦糖脱色率70%,碘吸附值1 105.6 mg/g,强度95.8%。可用于糖液的精制脱色。

3.2 制备过程中的捏合时间、导热油油温、空气参与反应与否以及活化温度等因素,对竹质颗粒活性炭

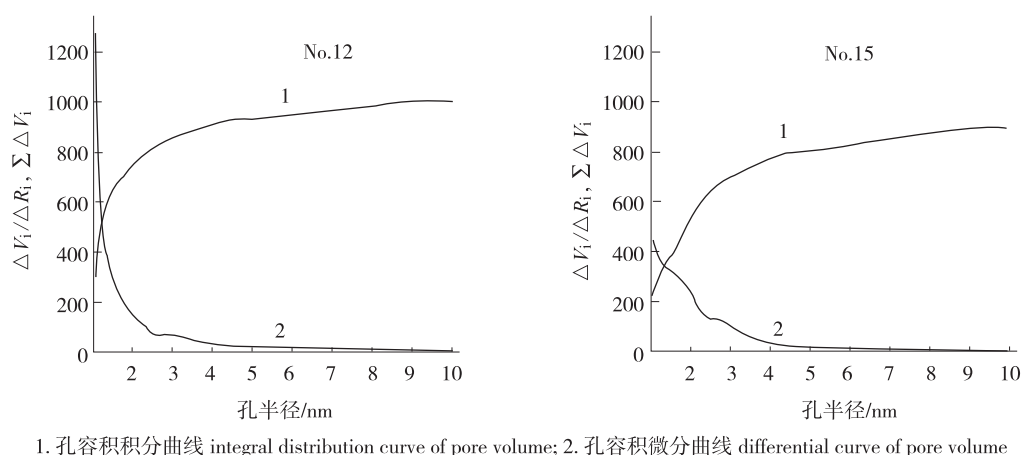


图1 竹(No.12)、木(No.15)颗粒活性炭孔径分布图

Fig.1 Pore distribution of the GAC samples of bamboo(No.12) and wood(No.15)

的制备和性能都有影响。尤其捏合过程中空气参与反应,有利于造就颗粒活性炭发达的中微孔结构,活化温度的提高也有利于孔径分布向微孔方向发展。

**3.3** 制备过程中改进捏合工艺、添加催化剂对提高竹质颗粒活性炭的性能很有效果。

**3.4** 与相同制备工艺下的木质颗粒活性炭相比,竹质颗粒活性炭具有发达的孔容积和比表面积,孔径分布表现在:中大孔( $2.6 \text{ nm} \leq R_n < 11 \text{ nm}$ )范围内容积低,只占13.7%;中小孔和微孔( $R_n < 2.6 \text{ nm}$ )范围内容积高,两者占86.3%。这种发达的孔结构决定了它的高丁烷工作容量,达到了132 g/L,非常适合于汽油蒸气的回收之用。

#### 参考文献:

- [1] 蒋应梯,柏明娥,庄晓伟. 磷酸法制竹刨花活性炭研究[J]. 林产化工通讯,2004,38(3): 17-19.
- [2] 邓先伦,蒋剑春,姜兆雄,等. 磷酸法制竹屑活性炭的生产性实验[J]. 林产化工通讯,2004,38(4): 1-4.
- [3] 王树东,郑兴福,白瑞华,等. 利用竹材加工剩余物生产活性炭的研究[J]. 竹子研究汇刊,2004,23(2): 39-41.
- [4] EDWARD D T. Preparation for high activity high density carbon;US,5206207[P]. 1993-04-27.
- [5] 王志高,蒋剑春,邓先伦,等. 脱色用木质颗粒活性炭的制备研究[J]. 林产化学与工业,2005,25(2): 39-42.
- [6] 高尚愚,周建斌,左宋林,等. 碘值、亚甲基蓝及焦糖脱色力与活性炭孔隙结构的关系[J]. 南京林业大学学报,1998,22(4): 23-27.
- [7] CCUE C, YAN Q. Method of preparation of gasoline vapor adsorptive activated carbon;US,5324703[P]. 1994-06-28.
- [8] 蒋剑春,王志高,邓先伦,等. 丁烷吸附用颗粒活性炭的制备研究[J]. 林产化学与工业,2005,25(3): 6-8.

## 本刊信息

本刊编辑部尚有创刊以来的部分过刊库存,见下表。所有价格均含邮费,其中1984年第4期,1987年第1期,1989年第4期和1992年第1期已售完。

年份	1982~1988	1989~1993	1994~1995	1996~2001	2002~2005	2006
价格	10元/年	15元/年	20元/年	30元/年	40元/年	60元/年

另有1994年特刊《松香·松节油再加工专辑》,10元/本;2004年增刊,主要为松香、松节油及其深加工研究论文,20元/本;2005年增刊,主要内容为生物质能源、化学品和材料相关的研究论文,36元/本(均含邮费)。如有漏订或收藏不全需补购者可直接汇款至《林产化学与工业》编辑部,汇款人须在汇款单上写清详细地址,附言栏内注明所购年份、期号及数量。

编辑部地址:210042 南京市锁金五村16号 林化所内《林产化学与工业》编辑部;电话:(025) 85482493。