

油茶果壳基活性炭的制备及其中孔结构调控研究



SUN Kang

孙康¹, 蒋剑春^{1*}, 何跃², 林玉锁², 崔丹丹¹, 卢辛成¹

(1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所; 生物质化学利用国家工程实验室; 国家林业局林产化学工程重点开放性实验室; 江苏省生物质能源与材料重点实验室, 江苏南京 210042; 2. 环境保护部南京环境科学研究所; 国家环境保护土壤环境管理与污染控制重点实验室, 江苏南京 210042)

摘要: 研究了油茶果壳经水蒸气活化后, 浸渍磷酸再活化对活性炭中孔结构调控的影响, 制备出中孔丰富的活性炭。实验结果显示: 820 °C 下制备的水蒸气法油茶果壳活性炭以微孔为主, BET 比表面积 1 076 m²/g, 总孔容积 0.81 cm³/g, 微孔率 63%, 中孔率 33%, 亚甲基蓝吸附值 180 mg/g, 碘吸附值 1 012 mg/g; 水蒸气法油茶果壳活性炭经 800 °C 下磷酸再活化后, 可明显增加 BET 比表面积 (1 608 m²/g) 和总孔容积 (1.17 cm³/g), 尤其对中孔率 (61%) 的发展更有效, 同时保留一定比例的微孔 (37%), 显示出更高的亚甲基蓝吸附值 (330 mg/g) 和碘吸附值 (1 326 mg/g)。

关键词: 油茶果壳; 活性炭; 孔结构; 调控

中图分类号: TQ424

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2010)06-0024-05

Preparation of Activated Carbon from *Camellia oleifera* Shell and Its Mesoporous Structure Modification

SUN Kang¹, JIANG Jian-chun¹, HE Yue², LIN Yu-suo², CUI Dan-dan¹, LU Xin-cheng¹

(1. Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF; National Engineering Lab. for Biomass Chemical Utilization; Key and Open Lab. on Forest Chemical Engineering, SFA; Key Lab. of Biomass Energy and Material, Jiangsu Province, Nanjing 21004, China; 2. Nanjing Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environmental Protection; State Environmental Protection Key Lab. of Soil Environmental Management and Pollution Control, Nanjing 210042, China)

Abstract: Activated carbons from *Camellia oleifera* shell were prepared by steam activation and phosphoric acid re-activation to modify and enrich mesoporous structure. Results showed that, activated by steam at 820 °C, microporous activated carbons were made with BET surface area 1 076 m², total volume 0.81 m³/g, micropore volume rate 63%, mesopore volume rate 33%, methylene blue value (MB) 180 mg/g and iodine value 1 012 mg/g. Based on the steam-activated carbons, phosphoric acid reactivation at 820 °C can significantly increase BET surface area (1 608 m²/g) and total pore volume (1.17 cm³/g), especially enhance the development of mesopore volume (61%) and simultaneously maintain definite proportion of micropore volume (37%). The prepared activated carbons showed much higher adsorption value of methylene blue (330 mg/g) and iodine value (1 326 mg/g).

Key words: *Camellia oleifera* shell; activated carbon; pore structure; modification

油茶是我国特有的木本食用油料树种,盛产于我国南方各省,主要分布在湖南、江西、广西、广东、浙江、贵州、云南等省区。油茶果实由油茶果壳和种籽两部分组成。油茶果壳约占整个油茶果实质量的 60% 以上^[1],其组成成分含有纤维素、半纤维素、木质素和单宁等类物质。全国现有油茶栽培面积达到 400 万公顷,年产油茶果实达 560 多万吨,这将带来 300 多万吨的油茶果壳。果仁被用来加工成茶油,

收稿日期: 2010-04-16

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划资助 (2009BADB1B03); 林业公益性行业专项 (201004051); 环境保护部南京环境科学研究所中央级公益性科研院所基本科研业务专项 (无编号)

作者简介: 孙康 (1976-), 男, 安徽当涂人, 博士生, 研究方向: 炭材料研究与应用; E-mail: sunkang0226@163.com

* 通讯作者: 蒋剑春 (1955-), 男, 江苏溧阳人, 研究员, 博士, 博士生导师, 主要从事林产化学加工及生物质能源开发技术。

而果壳往往成为剩余物被丢弃,尚未得到有效利用^[2]。因此,如何充分利用这种废弃物制备高附加值产品,实现集约化生产,是油茶产业研究的重点之一。活性炭是由含碳有机物经炭化、活化工序而制成的多孔炭质材料,具有较好的选择性吸附力,广泛应用于脱色、净水等领域,是国民经济中重要的化工产品之一^[3-4]。不同的生产方法可制备出不同孔隙结构的活性炭产品,其吸附特性也不同。水蒸气法活性炭的微孔较多,适合吸附小分子杂质。磷酸法活性炭的中孔较多,适合吸附大分子杂质,又因磷酸法生产污染较小,已成为美国工业生产活性炭的主要方法^[5]。由于实际处理的工业废水中,杂质分子大小不一,所以应用于处理工业废水的活性炭要求同时具备微孔和中孔。本研究利用废弃油茶果壳为原料,在水蒸气活化获得微孔的基础上,通过磷酸再活化调整孔结构,增加中孔比例,确定了制备工艺条件,获得同时具有丰富的微孔和中孔的优质活性炭,可满足污染物复杂的水体净化要求。同时,对开辟油茶果壳综合利用和拓展活性炭原料来源具有积极意义。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

油茶壳取自云南省昆明市,洗净烘干备用。磷酸(质量分数大于85%)、盐酸和氢氧化钠,均为市售分析纯,蒸馏水为实验室自制。

1.2 实验方法

油茶果壳,破碎至粒径为2~4 mm颗粒,置于水蒸气活化装置中,氮气保护下炭化。反应结束后,继续升温至活化终温,通入一定量水蒸气,活化制得活性炭A。在瓷坩埚中,以质量分数为50%磷酸溶液按照不同的质量比(以下称浸渍比)与活性炭A混合,浸渍一定时间。混合物料经干燥后,在氮气保护下,以一定的升温速率升温至活化终温,保持一定时间。活化过程结束后,样品首先以沸水煮洗,再经稀盐酸、氢氧化钠和蒸馏水洗涤,干燥得活性炭B,其制备工艺流程如下:



1.3 分析方法

1.3.1 元素组成和工业组分分析 采用Perkin-Elmer 240型元素分析仪测定C、H、N、O含量;工业组分分析按照《木质活性炭试验方法》(GB/T 12496.1~22-1999)进行。

1.3.2 活性炭吸附性能分析 亚甲基蓝吸附值等吸附性能分析按照国家标准《木质活性炭试验方法》(GB/T 12496.1~22-1999)进行,每个指标取平行试验的平均值作为结果。碘吸附值按照ASTM D4607检测标准进行分析。

1.3.3 BET比表面积和孔径分析 N_2 吸附/解吸等温线采用孔隙度分析仪(ASAP 2020全自动比表面积),在温度77 K及相对压力(p/p_0) 10^{-6} ~1的范围内进行测定。测定前,样品需在350 °C下脱气2 h。比表面积采用BET方法根据 N_2 吸附等温线计算,总孔容积按照 $p/p_0 = 0.995$ 的吸附结果计算,中孔(2~50 nm)容积按照BJH计算方法,微孔(≤ 2 nm)容积由总孔容积减去中孔和大孔(≥ 50 nm)容积。

2 结果与讨论

2.1 油茶果壳的基本性质

油茶壳、木屑和椰壳的元素组成和工业组分比较如表1、表2所示。由表中数据可知:本实验所采用的油茶果壳的元素组成和工业组分与木屑、椰子壳相近。木屑和椰子壳是制备活性炭的优质原料,因此,从基本化学性质分析,所选油茶果壳是制备活性炭较好的原料。

2.2 水蒸气活化制备油茶果壳活性炭

在水蒸气活化工序中,温度是影响活化效果的关键因素。本试验在活化时间120 min,水蒸气用量60 mL/min的条件下,设定不同活化终温,制得活性炭AC1、AC2、AC3,表3所示为各样品的孔结构参

数。从表中可以看出:随着活化温度的升高,孔容积和比表面积均增加,并以微孔为主。图1为活化温度对产品得率的影响,在820℃终温下,活化得率为24.3%,微孔比例63.0%,中孔比例较低为33.3%,BET比表面积1076 m²/g。这是因为,在水蒸气活化反应中,孔隙是由于一部分碳与水蒸气作用生成一氧化碳挥发而形成的。水蒸气在原料颗粒内部扩散的同时,与孔隙壁反应,发生扩孔作用^[6-7]。且随着温度升高,扩孔作用越明显,中孔越多,得率越低。图2所示为活化温度对活性炭吸附性能的影响,亚甲基蓝吸附值和碘吸附值最大分别为180和1012 mg/g。活化温度的升高,进一步强化了活化造孔作用,活性炭的BET比表面积增大,对亚甲基蓝和碘的吸附性能增强。

表1 油茶果壳与木屑、椰壳的元素比较

Table 1 Elements of *C. oleifera* shell, sawdust and coconut shell

%

原料 materials	元素 elements			
	C	H	O	N
油茶果壳 <i>C. oleifera</i> shell	48.65	6.69	44.11	0.42
杂木屑 sawdust	47.60	6.45	45.40	0.55
椰壳 coconut shell	45.13	5.42	48.70	0.18

表2 油茶果壳与木屑、椰壳的工业组分比较

Table 2 Proximate analysis results of *C. oleifera* shell, sawdust and coconut shell

%

样品 samples	水分(气干基) moisture (air dry)	挥发物(干基) volatile (dry basis)	固定碳(干基) fixed carbon (dry basis)	灰分(干基) ash (dry basis)
油茶果壳 <i>C. oleifera</i> shell	7.5	76.57	19.80	3.63
杂木屑 sawdust	9.4	77.82	21.50	0.68
椰壳 coconut shell	10.53	78.30	20.96	0.74

表3 水蒸气活化制备的活性炭样品的孔结构参数

Table 3 Pore structure parameters of activated carbons by steam activation

样品 samples	活化温度/℃ temp.	得率/% yield	总孔容积/(cm ³ ·g ⁻¹) V _T	中孔比例/% V _{mes}	微孔比例/% V _{mic}	比表面积/(m ² ·g ⁻¹) S _{BET}
AC1	750	64.0	0.62	19.3	72.1	828
AC2	780	48.5	0.71	23.9	73.2	925
AC3	820	24.3	0.81	33.3	63.0	1076

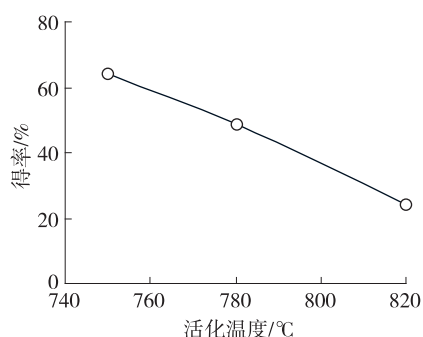


图1 活化温度对产品得率的影响

Fig. 1 Impact of activation temperature on the yield

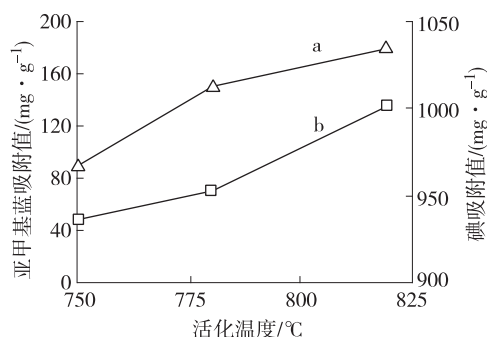


图2 活化温度对亚甲基蓝吸附值(a)、碘吸附值(b)的影响

Fig. 2 Impacts of temperature on MB (a) and iodine (b) adsorption values

2.3 磷酸再活化调控油茶果壳活性炭的孔结构

取上述820℃下制得的水蒸气法活性炭AC3作为磷酸再活化实验的原料,浸渍比3:1(g:g),活化时间60 min,活化终温600~900℃下调控活性炭孔结构,结果如表3所示。在800℃之前,磷酸活化明显增加了AC3的总孔容和BET比表面积,总孔容由0.81 cm³/g增加至1.17 cm³/g, BET比表面积由1076 m²/g增加至1608 m²/g。由于磷酸活化性质较水蒸气强,浸渍入孔隙后,进一步造出较多新孔,使

得比表面积增大;另一方面,在高温下有扩孔作用,磷酸氧化缩聚为亚磷酸聚合物($n\text{-HPO}_3$),分子体积增大,扩张孔隙能力更强,总孔容积增大。但是,活化温度过高时(如 $900\text{ }^\circ\text{C}$),炭表面过度烧蚀,总孔容积下降;同时,微孔孔壁塌陷,比表面积出现下降趋势。

从表3数据可知: $600\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 下,微孔容积和中孔容积均有所增加,说明在此温度下,磷酸以造孔作用为主; $700\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 下,中孔容积快速增加,微孔容积呈下降趋势,但是相对AC3仍保持较大容积。说明此温度范围内,磷酸以扩孔作用为主,部分微孔的孔壁塌陷,合并成中孔; $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时,由于活化温度过高,炭的烧蚀增强,得率不足三分之一,孔容积明显下降。

表3数据显示活性炭中孔率和微孔率随再活化温度升高的变化。 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下,中孔比例由33%增加至61%,微孔率随温度升高呈下降趋势。因此,针对以微孔为主的水蒸气法油茶果壳活性炭,采用磷酸再活化调控孔结构,可制备具有发达中孔结构的活性炭,并同时保留一定量原活性炭中的微孔。这类活性炭不仅有利于吸附相对分子质量较大的色素类杂质,也能够吸附相对分子质量较小的杂质,更适合于净化处理污染物复杂的水体。

2.4 油茶果壳活性炭的吸附性能

本试验通过磷酸再活化制备的油茶果壳活性炭,其对亚甲基蓝吸附值和碘吸附值分别达到330和 1326 mg/g ,显现出较高的吸附性能,如表3所示。随着活化温度的升高,得率下降,吸附性能增强。在 $600\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 时,主要是形成新的微孔,碘吸附性增加较大,亚甲基蓝吸附值增加较少;至 $800\text{ }^\circ\text{C}$,亚甲基蓝吸附值增加较大,这是因为高温下磷酸扩孔作用占据优势,在形成新孔的同时,部分微孔被扩孔至中孔; $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时,活化温度过高,引起炭的过度烧蚀,得率下降明显,总孔容积减少,对亚甲基蓝和碘的吸附性能下降^[8-9]。

表4 不同温度下磷酸再活化制备的活性炭的孔结构参数及其吸附性能

Table 4 Pore parameters and adsorption capacity of activated carbons made at different activation temperatures by H_3PO_4

样品 sample	浸渍比(g:g) impregnation ratios	活化温度/ $^\circ\text{C}$ activation temperature	比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) BET surface area	孔容积 pore volume/($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)			比率 ratio/%		碘吸附值/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) I_2 adsorption value	亚甲基蓝吸附值/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) methylene blue adsorption value
				总孔 total	微孔 micropore	中孔 mesopore	微孔 micropore	中孔 mesopore		
AC3			1076	0.81	0.51	0.27	62	33	1012	180
AC3-1	3:1	600	1245	0.95	0.53	0.40	56	41	1183	210
AC3-2	3:1	700	1491	1.05	0.56	0.47	53	44	1205	240
AC3-3	3:1	800	1608	1.17	0.43	0.71	37	61	1326	330
AC3-4	3:1	900	1232	1.03	0.34	0.51	33	49	1223	315

2.5 油茶果壳活性炭 AC3-3 与国标净水活性炭吸附性能比较

磷酸再活化制备的油茶果壳活性炭 AC3-3(表3中磷酸再活化温度 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 的样品)的主要质量指标的分析结果与木质净水用活性炭国家标准(GB/T 13803.2-1999)的对比数据见表4。数据表明:本研究制备的油茶果壳活性炭的主要质量指标均达到或超过了净水用活性炭的国家标准。

表5 油茶果壳活性炭 AC3-3 主要指标与净水用活性炭国标对照状况

Table 5 Comparison of the quality index of AC3-3 with water-purification-used activated carbon

活性炭样品 activated carbon samples	碘吸附值/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) I_2 adsorption value	亚甲基蓝吸附值/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) methylene blue adsorption value	表观密度/($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) apparent density	水分/% moisture	灰分/% ash
国标1级品 the 1st grade of GB	≥ 1000	≥ 135	$\geq 0.45\sim 0.55$	≤ 10.0	≤ 5.0
国标2级品 the 2nd grade of GB	≥ 900	≥ 105	$\geq 0.32\sim 0.47$	≤ 10.0	≤ 5.0
AC3-3	1326	330	0.47	6	3.4

3 结 论

3.1 通过实验确定了水蒸气活化和磷酸再活化的工艺条件,制备出吸附性能优良的油茶果壳活性炭,亚甲基蓝吸附值 330 mg/g,碘吸附值 1 326 mg/g,BET 比表面积 1 608 m²/g。

3.2 采用磷酸再活化,可调整水蒸气法活性炭的孔结构,总孔容由 0.81 cm³/g 增加至 1.17 cm³/g,中孔比例由 33% 增加至 61%,制备出的油茶果壳活性炭具有丰富的中孔,并保持了一定量原水蒸气法活性炭中的微孔容积,可满足污染物复杂的水体净化要求。

3.3 利用油茶果壳制备净水活性炭,不仅可以增加活性炭原料的来源,而且对综合利用油茶加工废料,延伸茶油产业链具有重要意义。

参考文献:

- [1] 黎先胜. 我国油茶资源的开发利用研究[J]. 湖南科技学院学报, 2005, 26(11): 127-129.
- [2] 徐曼, 陈箭鸿, 汪咏梅, 等. 油茶果壳单宁成分的提取及其分析试验初报[J]. 林产化学与工业, 2009, 29(增刊): 187-191.
- [3] 孙康, 蒋剑春, 张天健, 等. 水蒸气法制备橡胶籽壳活性炭的研究[J]. 林产化学与工业, 2006, 26(2): 41-43.
- [4] 叶振华. 化工吸附分离过程[M]. 北京: 中国石化出版社, 1992: 2-10.
- [5] 孙康, 蒋剑春, 卢辛成. 文冠果皮活性炭的制备及其在甘油脱色脱臭中的应用[J]. 林产化学与工业, 2009, 29(增刊): 77-81.
- [6] 彭金辩, 张世敏, 张利波. 微波辐照瓜子壳制取活性炭[J]. 资源开发与市场, 1999, 15(5): 259-260.
- [7] 夏洪应, 彭金辉, 张利波, 等. 微波辐射-水蒸气法制备烟杆基颗粒活性炭[J]. 化学工程, 2007, 35(1): 48-51.
- [8] 徐涛, 刘晓勤. 磷酸活化法制备花生壳活性炭工艺[J]. 化学工程, 2009, 37(11): 70-74.
- [9] 陈健, 李庭琛, 颜涌捷, 等. 生物质裂解残余炭制备活性炭[J]. 华东理工大学学报: 自然科学版, 2005, 31(6): 821-824.

中国林科院林化所建所五十周年庆典盛况空前

2010年10月23日,中国林业科学研究院林产化学工业研究所在南京新世纪大酒店举行了建所五十周年庆典,庆典盛况空前。

全国政协人口与资源环境委员会副主任、中国林学会理事长、国际竹藤网络中心主任、国际木材科学院院士、林科院老院长江泽慧,原林业部部长高德占,原林业部副部长、林科院老院长刘于鹤,科技部农村科技司农业处处长魏勤芳,江苏省林业局局长夏春胜,江苏省科技厅副厅长李奇,国家林业局科技司副司长李兴,国家林业局计财司副司长杨冬,中国林学会副秘书长沈贵,中国工程院院士王涛,中国工程院院士宋湛谦,南京林业大学副校长叶国英,南京森林警察学院党委书记王邛文,林科院院长张守攻、副院长储富祥等领导和专家出席庆典开幕式。

中科院能源研究所、中国可再生能源协会、浙江林业科学研究院、湖北省林科院、江苏省林业局、四川林科院、中南林业大学等 20 多家兄弟单位到场祝贺。

福建元力活性炭股份有限公司、广东富侍德化工有限公司、厦门中坤化学有限公司、上海宝林超亚电器有限公司等近百余家企业到场祝贺。

中国化学化工学会干燥专业组、中科院广州化学所、陕西科技大学、青岛科技大学、山东省能源研究所等近百余家单位发来贺信贺电祝贺。

日本九州大学、日本神户大学、日本明治大学、法国普罗旺斯大学、希腊雅典大学、美国南方林业工作站、美国北卡州立大学,美国加州大学、瑞典皇家工学院、韩国能源研究所、华盛顿州立大学、芬兰赫尔辛基大学、新西兰坎特伯雷大学等多家国外院校和研究机构的专家出席了庆典。

林化所在职和部分离退休职工也参加了盛会,会后,由中国林学会主办,林化所和南京林业大学承办的“生物质资源化学利用国际学术研讨会”也同时在林化所胜利召开。

(林科院 林化所)