

高比表面积竹质活性炭的制备与性能研究



CUI Dan-dan

崔丹丹, 蒋剑春*, 孙康, 卢辛成

(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)

摘 要: 以竹子为原料、磷酸为活化剂, 在不同条件下制备竹基活性炭, 考察浸渍比、活化温度、活化时间、升温速率等因素对竹质活性炭产品吸附性能的影响, 得到亚甲基蓝吸附值最高达 200 mL/g、焦糖脱色率最高达 120% 的高吸附性能竹质活性炭。研究结果表明最佳工艺条件为: 浸渍比 3:1 (g:g), 活化温度 400 °C, 升温速率 10 °C/min, 活化时间 40 min。对所制得的竹质活性炭产品进行扫描电镜 (SEM) 分析、N₂ 吸附分析, 结果表明所制得活性炭具有较高的 BET 比表面积 (2 103 m²/g) 和发达的孔结构。

关键词: 活性炭; 竹子; 磷酸活化; 高比表面积

中图分类号: TQ424

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2010)05-0057-04

Preparation and Properties of Bamboo-based Activated Carbon with High Specific Surface Area

CUI Dan-dan, JIANG Jian-chun, SUN Kang, LU Xin-cheng

(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 210042, China)

Abstract: Activated carbon was prepared from bamboo origin by phosphoric acid activation. The effects of different factors such as impregnation ratio, activation temperature, activation time, heating rate on adsorption properties of bamboo activated carbon were studied. The high adsorption capacity of bamboo-based activated carbon with methylene blue adsorption capacity upto 200 mL/g, caramel decolorization rate upto 120% was obtained. Results showing the optimum conditions are: impregnation ratio 3:1 (g:g), activation temperature 400 °C, heating rate 10 °C/min and activation time 40 min. The bamboo-based activated carbons were characterized by SEM and N₂ adsorption analysis, indicating that the bamboo-based activated carbon has high BET surface area (2 103 m²/g) and developed pore structure.

Key words: activated carbon; bamboo; phosphoric acid activation; high surface area

活性炭作为一种优质的吸附剂, 具有独特的孔隙结构和表面官能团, 并且机械强度高、耐酸、耐碱、耐热、易再生等优点使其被广泛应用于石油、医药、化工、食品、军事、环境保护等领域^[1]。理论上讲, 任何碳质材料都可以作为活性炭原料, 但不同原料和工艺制得活性炭产品的性能存在较大的差异^[2-4]。竹子是重要的林木资源, 世界竹类植物有 70 余属, 1 200 余种。全世界竹林面积约 2 200 万公顷, 年产竹材 1 500~2 000 万吨^[5], 我国是竹子中心产区之一, 大量竹材三剩物被丢弃或烧毁, 造成资源的极大浪费, 如果利用竹子的生物特性, 将其制备成活性炭, 用作吸附材料, 既节约资源又有利于环境保护^[6-7]。随着竹质活性炭的应用变得广泛, 竹质活性炭的制备工艺也成为研究热点, 蒋新元等^[8]对比了竹笋、竹节和竹枝制得活性炭的性能差异; 林凤玲等^[9]考察了磷酸与氯化锌复合活化法制备竹质活性炭; 王志

收稿日期: 2009-12-30

基金项目: “十一五” 国家科技支撑计划资助 (2006BAD19B06, 2009BADB1B03); 中国林科院林业新技术研究所基本科研业务费专项基金 (CAFINT2007C16)

作者简介: 崔丹丹 (1985-), 女, 河南新乡人, 硕士生, 研究方向为炭材料研究与应用; E-mail: xiaoye2008@163.com

* 通讯作者: 蒋剑春 (1955-), 男, 研究员, 博士, 博士生导师, 主要从事生物质能源和炭材料的研究开发工作;

E-mail: bio-energy@163.com。

高等^[10]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;另外还有利用竹炭^[11]、竹刨花^[12]等竹材加工剩余物^[13]制取活性炭的研究,同时各专家学者也对开发竹质活性炭的多种用途作了相当大的努力,例如竹质活性炭用于吸附黄金^[14]、用作电极材料^[15]等。但是,无论何种原料、哪种制备方法、用于何种用途的活性炭,都期望降低活化温度、缩短活化时间、改善活性炭性能等。本研究采用磷酸对竹材进行活化,考察了浸渍比、活化温度、活化时间、升温速率等因素对竹质活性炭产品性能的影响,在较低活化温度下制得高比表面积活性炭。

1 实验

1.1 原料、试剂及仪器

原料竹子取自浙江省;磷酸、盐酸,均为分析纯。

SX2-4-10 箱式电阻炉(配有 AI-518P 程序型智能温度控制调节器),上海意丰电炉有限公司;S-3400 扫描电镜,日本东芝公司;ASAP 2020 全自动比表面积及孔隙度分析仪,美国麦克公司;电子分析天平,上海。

1.2 竹质活性炭的制备

将竹子切割成约 8 mm × 8 mm × 5 mm 的竹块,以不同质量比将竹块与质量分数 50% 的磷酸在 100 °C 下浸渍 2 h。将磷酸竹子混合料置于马弗炉内,以一定的升温速率先升温至 200 °C,恒温 1 h,再升温至活化终温进行活化。活化结束后,用 0.1 mol/L 盐酸洗去多余的活化剂,再用去离子水反复洗涤至滤液为中性,烘干即得样品。

1.3 竹质活性炭的表征

竹质活性炭亚甲基蓝吸附值和焦糖脱色率测定根据 GB/T 12496.10 - 1999 和 GB/T 12496.9 - 1999 进行。活性炭表面形貌用扫描电镜(SEM)分析,活性炭孔结构采用比表面积及孔隙度分析仪测定。

2 结果与讨论

2.1 不同制备条件对活性炭亚甲基蓝吸附值和焦糖脱色率的影响

讨论了浸渍比、活化温度、活化时间、升温速率对活性炭产品性能的影响。

2.1.1 浸渍比的影响 浸渍比为活化剂与竹块的质量比,它是影响活性炭吸附性能的主要因素。磷酸与竹块按照 1:1~4:1(g:g,下同)的比例进行混合浸渍后,以 10 °C/min 的速率升温至 450 °C 活化 40 min,制得的竹质活性炭,其亚甲基蓝吸附值和焦糖脱色率如图 1(a)所示。

由图 1 可知:随着浸渍比的提高,亚甲基蓝吸附值逐渐增加,当浸渍比为 3:1 时,达到最大值 190 mL/g,浸渍比继续增大时活性炭亚甲基蓝吸附值逐渐下降,这主要是因为浸渍比过大,活化剂对孔道的剥蚀程度增大,从而破坏部分介孔形成大孔,亚甲基蓝吸附值下降。由图 1(a)还可以看出,随着浸渍比的提高,焦糖脱色率也逐渐增大,最后趋于定值。浸渍比增加,磷酸对活性炭进行活化时,形成更多中孔、大孔,活性炭对焦糖这类大分子吸附能力增加。

2.1.2 活化温度的影响 活化温度也是影响活性炭吸附性能的重要因素之一。用磷酸以 3:1 浸渍比对竹块进行浸泡,10 °C/min 的升温速率,350~500 °C 下活化 40 min 制备竹质活性炭,其亚甲基蓝吸附值和焦糖脱色率如图 1(b)所示。

图 1(b)表明:350~400 °C 之间,随着活化温度的升高,亚甲基蓝吸附值增加较大,450 °C 以上呈现下降的趋势。活性炭的焦糖脱色率和亚甲基蓝吸附值的变化趋势相似,随着温度的升高焦糖脱色率逐步上升,在 400 °C 左右达到最大值,随后则随着温度的升高而逐步降低。原因可能是活化温度过高,造成活性炭孔壁坍塌,孔隙减少,吸附力下降。

2.1.3 活化时间的影响 用磷酸以 3:1 浸渍比对竹块进行浸泡,10 °C/min 的升温速率,400 °C 下活化 20~80 min 制备竹质活性炭。活化时间对活性炭亚甲基蓝吸附值和焦糖脱色率的影响如图 1(c)所示。

由图1(c)可见:在浸渍比、活化温度固定的条件下,随着活化时间的增加,亚甲基蓝吸附值不断增加,60 min时达到最大值200 mL/g,随后又开始下降。焦糖脱色率也随着活化时间的增加而增大,40 min左右达到最大值,随后逐渐下降,其原因是活化时间延长,孔隙增多,比表面积增大,活性炭吸附性能增加;而随着时间的进一步延长,活化剂对活性炭中已形成的孔隙剥蚀加重,部分大孔被扩成孔隙直径更大的“通道”,但同时部分原有的介孔被扩成较大的孔,故焦糖脱色率不如亚甲基蓝吸附值下降的明显。

2.1.4 升温速率的影响 用磷酸以3:1浸渍比对竹块进行浸泡,分别采取5~20 °C/min的升温速率,在400 °C下活化40 min制备竹质活性炭,其亚甲基蓝吸附值和焦糖脱色率如图1(d)所示。

由图可见:升温速率也会影响到活性炭的吸附性能,5~10 °C/min时,活性炭的甲基蓝吸附值不断增加,随后较快地下降;5~10 °C/min时,对焦糖的吸附能力基本不变,10~20 °C/min时,焦糖脱色率逐渐下降,且下降幅度较小。升温速率过大导致活化速度加快,活性炭容易烧失,造成孔隙率下降。由图可见:10 °C/min为最佳升温速率。

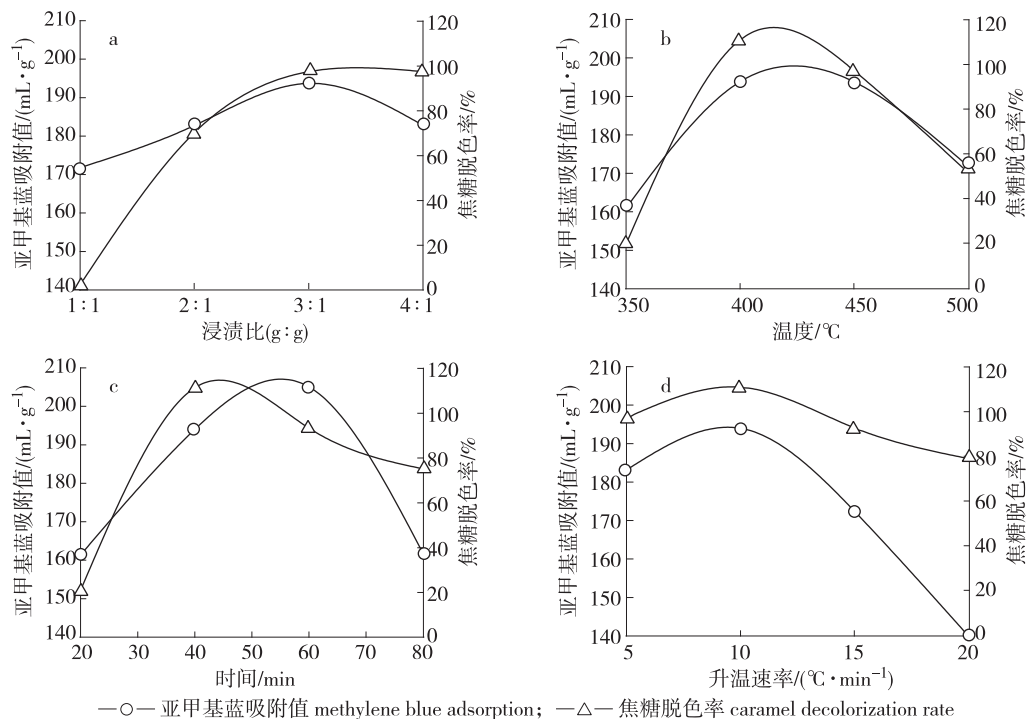


图1 浸渍比(a)、活化温度(b)、活化时间(c)及升温速率(d)对亚甲基蓝吸附值和焦糖脱色率的影响

Fig.1 Effects of impregnation ratio(a), activation temperature(b), activation time(c) and heating rate(d) on methylene blue adsorption and caramel decolorization rate

2.2 扫描电镜观察活性炭表面形貌

竹质活性炭的内部结构决定了它的吸附性能,选择浸渍比为3:1、活化温度400 °C、升温速率10 °C/min、活化40 min制备得到的竹质活性炭进行扫描电镜分析,其表面形貌如图2所示。

由图2可以看出:磷酸活化制得的竹基活性炭保持了竹材的维管束、薄壁组织、导管的结构和形态,这种特征使得竹质活性炭具有丰富的通道,非常有利于物质的吸附。

2.3 吸脱附等温线及孔径分布

在浸渍比3:1、活化温度400 °C、升温速率10 °C/min和活化40 min条件下制备得到的竹质活性炭,其N₂吸脱附等温线如图3所示。可以看出:制备出的竹质活性炭的吸脱附等温线能够很好的回归,闭合环状,说明所得活性炭孔隙规整。同时,吸附结果表明活性炭具有较大BET比表面积(为2103 m²/g);滞回归圈面积比较大,说明活性炭具有较多的中孔和大孔,非常适合各类较大分子色素的

吸附^[16]。计算得到活性炭的总孔容(单点吸附总孔容)、微孔孔容以及中孔孔容分别为 1.803、0.413 和 1.200 cm³/g,可以看出此法获得的活性炭中孔孔容很大,非常适合用作催化剂载体等用途。

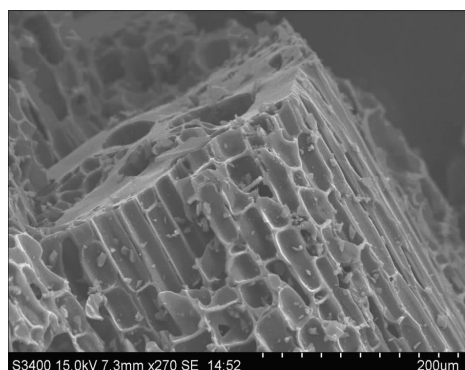


图2 竹质活性炭的SEM图

Fig.2 SEM photograph of bamboo-based activated carbon

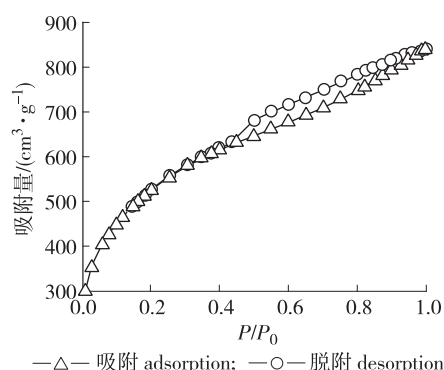


图3 竹质活性炭的吸脱附等温线

Fig.3 Adsorption-desorption isotherms for bamboo-based activated carbon

3 结论

3.1 利用竹子作为原料,用磷酸活化法制备竹质活性炭,得到亚甲基蓝吸附值最高达 200 mL/g,焦糖脱色率最高达 120%,实验最佳制备条件为:浸渍比 3:1(g:g),活化温度 400℃,升温速率 10℃/min,活化时间 40 min。

3.2 对所制得的竹质活性炭样品进行扫描电镜(SEM)、N₂ 吸附检测。结果表明:所得竹质活性炭样品具有很大的 BET 比表面积(2 103 m²/g),且中孔结构非常发达,适合用作气相或液相吸附、催化剂载体。

参考文献:

- [1] 崔静,赵乃勤,李家俊. 活性炭制备及不同品种活性炭的研究进展[J]. 炭素技术,2005,24(1):26-30.
- [2] RODRIGUEZ-REINOSO F, MOLINA-SABIO M, GONALEZ M T. The use of steam and CO₂ as activating agents in the preparation of activated carbons[J]. Carbon,1995,33(1):15-23.
- [3] JORGE LAINE, ALVARO CALAFAT. Factors affecting the preparation of activated carbon from coconut shell by potassium[J]. Carbon,1991,29(7):191-195.
- [4] AHMADPOUR A, DO D D. The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation[J]. Carbon,1997,35(12):1723-1732.
- [5] 张齐生,姜树海. 重视竹材化学利用,开发竹炭应用技术[J]. 南京林业大学学报:自然科学版,2002,26(1):1-4.
- [6] 王秀芳,张会平,肖新颜,等. 苯酚在竹炭上的吸附平衡和动力学研究[J]. 功能材料,2005,36(5):104-107.
- [7] 胡志彪,陈杰斌,张著森,等. 竹炭对铬(VI)离子吸附性能的研究[J]. 功能材料,2008,39(3):523-525.
- [8] 蒋新元,胡迅,罗辉,等. 竹材加工剩余物酸活化法制备竹活性炭与结构表征[J]. 材料导报,2009,23(2):99-102.
- [9] 林凤玲,叶李艺,沙勇,等. 两步法制备竹质活性炭[J]. 过程工程学报,2006,6(2):169-172.
- [10] 王志高,蒋剑春,邓先伦,等. 磷酸法竹质颗粒活性炭的制备研究[J]. 林产化学与工业,2007,27(2):36-40.
- [11] 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):27-29.
- [12] 高慧,石苏华,周学辉. 制造竹刨花活性炭的初步研究[J]. 安徽农业大学学报,2005,32(1):95-97.
- [13] 王树东,郑兴福,白瑞华. 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.
- [14] 刘洪波,常俊玲,张红波,等. 竹炭基高比表面积活性炭电极材料的研究[J]. 炭素技术,2003(5):1-7.
- [15] 吴开金. 竹下脚料制备吸附黄金用活性炭[J]. 世界竹藤通讯,2007,5(4):28-31.
- [16] 邓先伦,蒋剑春,姜兆雄. 竹屑磷酸法制取活性炭的研究[J]. 林产化学与工业,2005,25(4):31-34.