

中孔高性能粒状活性炭的研制*



胡福昌, 潘美彤, 陈顺伟

(浙江省林业科学研究院, 浙江 杭州 310023)

HU F C

摘 要: 以果核壳为原料, 采用磷酸活化法制备中孔高性能粒状活性炭。制备过程为: 粗粒果核壳中加入质量分数为 85% 的磷酸加热和定时搅拌, 使其润胀膨化, 直至粘滞性消失, 物料呈分散状态, 然后炭化、活化、水洗、烘干。用正交试验法考察了润胀膨化、炭化和活化的温度及时间对制品性能的影响, 并作了不同处理原料方式的比较试验。样品性能的测试结果: 四氯化碳吸附率最高约 160%, A 法焦糖脱色力最大约 130%, 强度最高约 94%, 总孔容积最大 1.7 mL/g, 中孔比例约占 40%~50%。

关键词: 活性炭; 汽油吸附; 脱色

中图分类号: TQ424.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2002)02-0007-05

高性能活性炭又称超级活性炭, 是当前国际上活性炭研究开发的热点。中孔高性能活性炭即中孔高孔容活性炭, 尤其是其中的粒状炭既是热点又是难点。众所周知, 常规粒状活性炭基本上是物理法(气体活化法)生产的, 其吸附孔的容积一般不超过 0.7 mL/g, 中孔孔容约 0.1~0.3 mL/g, 难以适应于要求吸附容量大脱附性能好的用途, 例如: 汽油车燃油蒸发污染物控制装置(炭罐)中的应用, 用于液相脱色和大分子吸附因吸附量不够大也难以胜任; 添加调孔剂或二次活化的炭, 吸附孔容积可提高到 1 mL/g 左右, 但由于气体活化法机理性的原因, 中孔的孔径偏小, 使用效果的改善仍然有限, 而强度降低和料耗增加却相当显著。上述场合实际应用的产品, 有的从硬木屑化学活性炭经选粒得到, 有的是化学活化粉状炭添加粘结剂附聚成型制成, 这些炭的密度和强度都相当低, 后者还有耐水性及耐温性差的缺点, 在机械振动和流体冲刷的情况下极易粉化, 给应用作业带来不少困难和麻烦。20 世纪 90 年代初期, 美、日等国先后有一些专利公布, 以木屑木片为原料磷酸或氯化锌为活化剂, 经塑化成型炭活化制取中孔高孔容粒状活性炭^[1~5], 最好产品的 BET 比表面积达到 2 500 m²/g, 中孔约占 60%^[6], 但此法在成型时难以避免大孔形成, 密度和强度问题并没有很好解决, 且塑化的操作条件不易掌握, 对成型设备的要求甚高。与此同时, 有人认为使用天然胶粘剂木质素含量高的果核壳为原料有利于提高炭的密度和强度, 提出了将椰子壳粉碎至 40 μm 左右的细粉再加入磷酸捏合造粒成型的方法^[7], 但这实际上是将果核壳“木屑化”, 仍不能避开成型的难点。Molina-Smbio 等把桃核壳破碎成 3 mm 左右的小颗粒, 在实验室进行磷酸活化制备粒状炭的研究取得了好结果^[8], 但所用的工艺条件(如 N₂ 气流)和操作方式(如热过滤)工业实施时的难度较大、成本颇高。

笔者自 1995 年以来致力于果核壳直接制取高性能粒状活性炭的研究, 经过多次反复试验创造了“润胀膨化”工艺和设计了相应的设备, 通过技术转让于 2000 年在某活性炭厂进行了 100 t/a 规模的中间试验, 产品(HFC 系列)已在汽车炭罐以及木糖、柠檬酸和味精等工业连续脱色方面试用, 显示出大大

* 收稿日期: 2001-05-08

作者简介: 胡福昌(1943-), 男, 浙江永康人, 高级工程师, 从事活性炭活化技术和吸附性能的研究。

* 本技术已取得国家发明专利权。

优于常规炭的良好效果。本文报告实验室试验阶段的工作。

1 试验

1.1 试验材料

所用果核壳包括酸枣核(SZ)、杏核(XH)、山楂核(SC)、核桃壳(HT)和椰子壳(YZ),气干商品果核壳筛除20目以下的碎末和泥沙后直接使用,主体粒度2~6 mm,最大约20 mm,含水率12%~13%。

磷酸:化学试剂,质量分数85%,其杂质含量指标与工业生产时拟采用的食品级磷酸大体相同。

1.2 试验设计

本试验设计是在经多次探索试验确立“润胀膨化法”有效性基础上进行的模拟工业条件试验。

正交试验,用 $L_9(3^4)$ 正交表安排4因子3水平的9个试验,考察润胀膨化温度、炭化温度、炭化时间和活化温度的影响,试验安排如表1所示。固定条件:原料为酸枣核,磷酸溶液的质量分数85%,料酸比为11(质量比体积),活化时间40 min。

表1 正交试验设计及试验结果

Table 1 Design and result of orthogonal test

试验号 test No.	润胀膨化温度 impregnation- swelling temp. / °C	炭化温度 carbonization temp./ °C	炭化时间 carbonization time/ min	活化温度 activation temp./ °C	收率 yield / %	强度 abrasion resistance / %	四氯化碳吸附率 CCl ₄ adsorption / %	碘值 iodine number /(mgg ⁻¹)	亚甲基蓝吸附力 methylene blue adsorption /(mgg ⁻¹)	A法焦糖脱色率 relative effectivity on decolorizing of caramel A/ %
1	110	200	40	420	42.3	75.1	138.7	934	233	112
2	110	160	70	480	41.7	80.0	128.3	1015	225	96
3	110	240	100	540	37.1	64.5	131.3	1071	240	96
4	130	200	70	540	39.4	76.4	127.1	984	225	110
5	130	160	100	420	40.0	64.8	152.4	1047	248	128
6	130	240	40	480	40.0	72.9	145.4	1071	240	103
7	120	200	100	480	38.8	72.5	145.8	1071	248	115
8	120	160	40	540	45.7	82.8	132.2	986	225	114
9	120	240	70	420	42.8	60.7	154.8	1071	248	112

比较试验:考察杏核、山楂核、椰子壳、核桃壳和酸枣核按相同工艺条件制备时产品的特性,以及酸枣核在不同工艺条件下制备时产品的性能变化,试验安排如表2所示。活化温度和时间因正交试验已有明确的结果,一律固定在480 °C、40 min。

表2 不同原料和条件的比较试验

Table 2 Comparison test of different materials and conditions

试验号 test No.	原料 material	酸浓度 acid concn. / %	处理温度 treatment temp./ °C	处理时间 treatment time/ min	炭化温度 carboni- zation temp./ °C	炭化时间 carboni- zation time/ min	收率 yidd / %	强度 abrasion resistance / %	四氯化碳 吸附率 CCl ₄ adsorption / %	碘值 iodine number /(mgg ⁻¹)	亚甲基蓝吸附力 methylene blue adsorption /(mgg ⁻¹)	A法焦糖 脱色率 relative effectivity on decolorizing of caramel A/ %
10	SZ	42.5	30	2880	150	90	44.6	70.0	36.9	505 ¹⁾	< 30	0
11	SZ	50.0	100	360	200	60	46.8	66.8	59.5	714 ¹⁾	75	0
12	SZ	85.0	120	210	200	100	38.8	84.0	158.7	1047	270	130
13	SZ	85.0	100~120		220	80	41.1	93.9	131.6	1027	210	117
14	XN	85.0	110	180	240	110	39.7	88.0	135.0	1011	210	110
15	SC	85.0	130	300	200	60	39.4	86.3	82.1	779	143	71.5
16	HT	85.0	110	210	200	70	42.4	72.4	112.0	945	188	125
17	YZ	85.0	110	480	240	70	41.4	89.7	77.0	779	143	< 40
进口炭 imported carbons												
A							74.7	144.0	984	248		98
B							64.1	120.1	740	195		100

1) 未校正到标准剩余浓度时的值。

1.3 试验设备

自动控温烘箱、自动控温电阻炉、自动控温甘油浴、瓷圆皿和其它常用实验室玻璃器具。

1.4 检测方法

常规性能测定按 GB/T 12496-1999 相应的方法进行。

孔结构测定采用美国产 OMNISORP(TM) 100CX VER 1G 自动表面积孔径分布测定仪容量法测定液氮温度下相对压力 0~0.981 范围内 N_2 吸附和脱附等温线, 用基于 Kelvin 方程的 B. J. H 法计算中孔分布, MP 法计算微孔分布, BET 法计算比表面积(委托分析)。按 IUPAC 孔分类。

1.5 操作方法

称取果核壳 100 g, 置于瓷圆皿中按规定的比例和浓度加入磷酸溶液, 移入调整好温度的烘箱中或油浴上加热, 每 30 min 搅拌 1 次, 使果核壳润胀膨化直至粘滞性消失, 物料呈松散状态, 取出移入电炉中在规定温度下炭化, 每 30 min 搅拌一次, 到规定时间后升温, 升到规定的温度活化 40 min 取出, 冷却, 按常法回收磷酸, 水洗, 调整 pH 值, 烘干, 称量。取其中 5 g 研细通过 200 目筛, 用于碘值、亚甲基蓝脱色力、A 法焦糖脱色率的测定, 其余炭通过 24 目筛除粉后原状用于测定四氯化碳吸附率和强度, 研细至 20~40 目测孔结构。

2 结果与讨论

2.1 吸附性能与孔结构

测定了各试样的碘值、亚甲基蓝吸附力、A 法焦糖脱色率和四氯化碳吸附率这几项有代表性的吸附性能指标以及强度和收率, 在表 1、表 2 中列出, 同时还列出进口的同类型炭相关指标的测定值。进口炭 A(系美国 WESTVACO 公司产的汽油吸附炭) 取自国内某汽车炭罐厂, 进口炭 B(系德国进口的柠檬酸生产设备所配备的柠檬酸脱色炭) 取自国内某柠檬酸厂, 均为木质磷酸活化不定形粒状炭。

除 10[#], 11[#], 15[#] 和 17[#] 试样外, 所有试样的四氯化碳吸附率都非常高, 比常规炭高 0.7~1.5 倍, 且 A 法焦糖脱色力出奇的好, 有的样品已大幅度超过目前粉状糖液脱色炭优级品的国家标准(GB/T 13803.3); 然而碘值不太高, 仅达到较好常规炭的水平, 亚甲基蓝值虽超过常规炭, 但超出量不多, 上述或许就是磷酸活化炭的特点。

对 12[#], 13[#] 试样和 1[#]~9[#] 试验混合样品和进口炭 A 的孔分布和比表面积的分析测定结果如表 3, 其相应的孔分布曲线如图 1 所示。可见混合样与进口炭 A 的孔结构十分相似, 总孔容 1.3 mL/g 左右, 中孔比例前者的 43.2% 略低于后者的 51.5%, 但最可几孔半径无论中孔和微孔前者均稍大于后者。这种差异估计是原料不同引起的, 也不能排除活化气氛的影响。按本工艺尚能制出孔容积更大的产品, 例如 12[#] 试样, 总孔容达到约 1.7 mL/g, 不过此样品的堆密度较低, 为 0.24 左右。

表 3 孔结构测定结果

Table 3 Results of pore structure determination

试样号 sample No.	总孔容积 total pore volume /(mLg ⁻¹)	BET 比表面积 BET specific surface area /(m ² g ⁻¹)	中孔容积 mesopore volume /(mLg ⁻¹)	微孔容积 micropore volume /(mLg ⁻¹)	最可几分布 most probable distribution			
					微孔 micropore		中孔 mesopore	
					半径 radius /nm	峰值 peak value /(mLg ⁻¹ ·Å ⁻¹)	半径 radius /nm	峰值 peak value /(mLg ⁻¹ ·Å ⁻¹)
12 [#]	1.6937	2157	0.8250	0.8687	0.57	0.359	2.0	0.046
13 [#]	1.2527	1777	0.5333	0.7194	0.50	0.311	2.07	0.039
1 [#] ~9 [#] 混合 mixed of 1 [#] to 9 [#]	1.3113	1833	0.5662	0.7451	0.54	0.315	2.07	0.052
进口炭 A imported carbon A	1.2974	1604	0.6689	0.6285	0.48	0.237	1.76	0.043

除按常规方法处理原料的 10[#], 11[#] 试验外, 本试验样品炭的强度大都优于进口炭 A 和 B, 在较优条件下制备的 13[#] 炭样, 强度接近 94%, 可与物理法活化的果壳炭媲美。重要的是本炭不仅在干燥状

态下强度高,而且在沸水中也保持不变,而进口炭A在水中煮沸5 min后就显著粉化;故A炭只是气相吸附用炭,本炭则可在气液相通用。在液相使用时与进口炭B相比,本炭的强度要大许多,其操作性和经济性无疑比B炭好。

2.2 工艺条件的影响

对正交试验的数据进行分析表明,润胀膨化温度120℃时,四氯化碳吸附率、A法焦糖脱色率、亚甲基蓝脱色力均最大,碘值次之,强度较差,但都与最高的差别不大,从强度上看,温度低一些而时间长一些为好。

炭化温度高有利于提高四氯化碳吸附率、碘值和亚甲基蓝脱色力,但对A法焦糖脱色率、强度和收率则不利。炭化时间长的各项吸附性能都高,但强度和收率则显著下降。

活化温度420℃时,四氯化碳吸附率、A法焦糖脱色率、亚甲基蓝脱色力和得率都最高,但强度最低且与最高的差距大,在480℃活化时的强度最好,但A法焦糖脱色力最低。

考虑到各种指标间相互制约,生产上可根据产品的使用要求(品种)不同进行控制侧重点的调整。

2.3 活化机理和关键点的探讨

化学活化法的前提是活化剂必须充分渗入原料的细胞组织之中,对于木屑一类质地疏松的原料用浸渍的方法可以实现,对于坚硬密实的果核壳通常认为不宜采用化学法,采用常规浸渍方式的10[#]、11[#]试验也表明以上认识不无道理。不过笔者认为,传统的化学法浸渍和降溶解是分为2个阶段完成的,降溶解过程实际上在炭化工序的前阶段进行,由于缺乏研究,此过程的重要性历来不被重视。但如果在降溶解的条件下浸渍,物料的变化将可能是另一番景象,坚硬密实的果核壳表层被活化剂降溶解后就变得疏松,活化剂将容易渗入,层层推进就会使果核壳最终充满活化剂。本试验的实践表明了此思路的合理性,由于把2个过程结合在一个工序中处理,果核壳在活化剂的作用下在较短时间内就软化并膨胀,体积增至原来的1.5~2倍,同时发现当该物料处理到一定程度时,表面会变干且呈松散状态,这样在同一工序中还把化学活化法长期困扰人们的关键难点——炉内结焦的问题予以克服,为区别传统的物料处理方式,称之为“润胀膨化法”。

2.4 活化气氛的影响

化学活化过程中活化气氛的问题,Laine J等人在作椰子壳磷酸浸渍法制常规活性炭的研究时发现,在流通的N₂气流中活性炭性能不好,在流通的空气流中烧损过大,在空气加自生气体的气氛中活化效果最好^[9],吉野良雄等认为,在木屑磷酸塑化成型物炭活化时,低于400℃时气氛中含氧量体积比应在5%以上,高于400℃时应在5%以下^[9]。笔者在试验中也注意到空气有显著的影响。在润胀膨化和炭化工序中,随着温度的提高和时间的延长,产品的强度和收率依次明显下降,而产品的吸附性能并不完全呈正相关,这可能是受到空气中氧的作用所致,而且这种作用在较低的温度下就已开始,有待深入研究。

2.5 原料的适应性

对杏核、山楂核、酸枣核、椰子壳和核桃壳等几种常见果核壳所作的相同制备条件下的比较试验表明,不同原料制成的产品性能都较好,但相互之间差别悬殊,这是由于原料各自的化学成分含量和初始的材质结构不同所致,应针对不同原料分别进行试验,优选相应的最佳条件,同时作性能的比较以确定最适的用途。

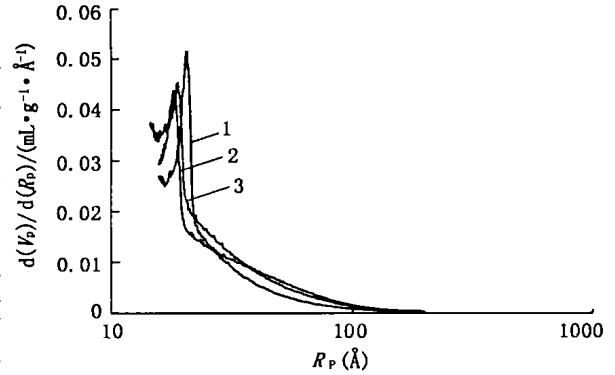


图1 几种炭样的中孔分布曲线

Fig. 1 Mesopore size distribution of several carbon samples

1. 1[#] ~ 9[#] 混合炭样 carbon mixed from 1[#] to 9[#] ;
2. 进口炭 A imported carbon A;
3. 12[#] 炭样 12[#] carbon sample

2.6 与碱活化法比较

音羽利郎以椰壳炭为原料大剂量氢氧化钾活化制出吸附性能空前高的活性炭, 其总孔容积达 1.68 mL/g、BET 比表面积 2 680 m²/g、亚甲基蓝吸附值 860 mL/g、碘值 2 400 mL/g。本试验 12[#] 炭的总孔容与其相近, 但亚甲基蓝值和碘值显著要小, 其原因可认为是由于孔分布不同, 从孔分布测试结果来看, 孔半径 0.9~ 1.5 nm 区间内的孔相对欠发达。此外, 碱活化采用的原料是炭化料, 要求粒度相当细, 而且需在保护气氛下进行, 较难直接活化粒状炭。因此, 这两类炭有显著的区别。

3 结 语

通过研究发明了果核壳磷酸活化的润胀膨化工艺, 并制成了总孔容积一般为 1.2~ 1.3 mL/g、最高达 1.7 mL/g 的不定形粒状活性炭, 且中孔约占 40%~ 50%, 四氯化碳吸附率通常在 100% 以上, 最高接近 160%; A 法焦糖脱色率一般为 100%, 最高达到 130%。活化炭的收率为原料的 40% 左右。

模拟工业条件的试验表明, 采用润胀膨化、炭化和活化 3 阶段分别进行的方式, 不仅能使果核壳充分吸收磷酸溶液而且物料呈松散状态, 从而为今后工业化实施时解决活性炭化学活化法历来存在的炉内结焦的困难创造前提。

参考文献:

- [1] HIROAKI K K, HIDEO H S, YOSHINORI I S. Chemically activated shaped carbon, process for producing same and use thereof [P]. US Patent: 5 039 651, 1991-08-13.
- [2] EDWARD D T. Preparation for high activity high density, carbon [P]. US Patent: 5 206 207, 1993-04-27.
- [3] ZHIQUAN Q Y. Preparation of high activity, high density activated carbon [P]. US Patent: 5 250 491, 1993-10-05.
- [4] 岩岛良. 药品赋活成型活性炭の制造方法 [P]. 日本特许公开: 平 7-138 010, 1995-05-30.
- [5] MOLIAN-SABIO M, RODRIGUEZ-REINOSO F, CATURLA F, et al. Porosity in granular carbon activated with phosphoric acid [J]. Carbon, 1995, 33(8): 1 105-1 113.
- [6] JOHN C M, ZHIQUAN Q Y, EDWARD D T. Method of preparation of gasoline vapor adsorptive activated carbon [P]. US Patent: 5 234 703, 1994-06-28.
- [7] JAMES M. Method of producing granular activated carbon [P]. US Patent: 5 162 286, 1992-11-10.
- [8] LAINE J, CALAFAT A, LABADY M. 用磷酸浸渍法制备椰壳活性炭及其炭的特性 [J]. 王志平译. 活性炭, 1990, (1): 24.
- [9] 吉野良雄, 松本充史. 药品赋活活性炭の制造方法 [P]. 日本特许公开: 平 6-127 912, 1994-05-10.
- [10] 音羽利郎. 高品质活性炭的制造与性能 [J]. 胡福昌编译. 林产化工通讯, 1992, 26(2): 37-39.

PREPARATION OF HIGH PERFORMANCE MESOPOROUS GRANULAR ACTIVATED CARBON

HU Fu-chang, PAN Mei-xing, CHEN Shun-wei

(Zhejiang Forestry Academy, Hangzhou 310023, China)

Abstract: High performance mesoporous granular activated carbon was prepared from drupe stones by activation with phosphoric acid. 85% H₃PO₄ was added to drupe stones, then heated and stirred on time to impregnate the material swelling until viscosity vanished and loose, then carbonized, activated, extracted with water and dried. Effects of temperature and time on impregnation-swelling, carbonization and activation on properties of the product were studied by orthogonal test. Also, comparative tests by different treatment methods on the raw materials were carried out. Property tests of the product show the results of maximum carbon tetrachloride adsorption 160%, decolorization of caramel A 130%, abrasion resistance 94%, total pore volume 1.7 mL/g, proportion of the mesopore 40%~ 50%.

Key words: activated carbon; gasoline adsorption; decolorization