

脱色用木质颗粒活性炭的制备研究^{*}



WANG ZG

王志高, 蒋剑春, 邓先伦, 许玉

(中国林业科学研究院 林产化学工业研究所, 江苏 南京 210042)

摘 要: 以木屑为原料, 磷酸为活化剂, 使用捏合机对木屑磷酸混合料进行预处理, 制得了脱色用颗粒活性炭。其性能指标为: 亚甲基蓝吸附值 155~170 mL/g A 法焦糖脱色率 100% 以上, 灰分 4% 以下, 强度 95% 以上。其孔分布以小孔为主, 达到了 50%~65%。可用于发酵液等食品和制药行业的脱色精制。研究还着重讨论了制备过程中活性炭的成型机理, 认为机械捏合和热处理是提高该颗粒活性炭强度的关键。

关键词: 木屑; 颗粒活性炭; 液体脱色

中图分类号: TQ424.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2417(2005)02-0039-04

STUDY ON THE TECHNOLOGY OF MANUFACTURING GRANULAR ACTIVATED CARBON FROM SAWDUST FOR DECOLORIZATION OF LIQUID

WANG Zhigao, JIANG Jian-chun, DENG Xian-lun, XU Yu

(Institute of Chemical Industry of Forest Products CAF, Nanjing 210042, China)

Abstract Granular activated carbon for decolorization of liquid was made from sawdust by activation with H_3PO_4 . The properties of the prepared product were as follows: methylene blue 155-170 mL/g decolorization of caramel A $\geq 100\%$; ash $\leq 4\%$; abrasive resistance $\geq 95\%$; and the rate of mesopore 50% - 65%. Moreover, the modeling mechanism during the preparing process was emphatically discussed to reach the following conclusion: the key point for improving abrasive resistance of granular activated carbon is to choose the suitable conditions of kneading and heat treatment. The product can be applied to the decolorization and refining of fermentation liquid in food and medicine industries.

Key words sawdust granular activated carbon decolorization of liquid

随着我国食品、制药等行业的快速发展, 液体脱色用活性炭的需求量越来越大。以木质为原料, 制备颗粒活性炭的途径主要有两条, 一是采用脱色性能好的粉状活性炭为原料, 选用合适的粘接剂混合后, 挤压成型, 再经过炭化、活化, 制成强度高的颗粒活性炭; 另一途径是直接以木质材料为原料, 用化学活化剂进行预处理, 挤压成型, 经炭化、活化后, 得到强度较高的颗粒活性炭。从制备工艺上讲, 前者工序少, 过程简单, 但选择合适的粘结剂比较困难; 后者工序多, 过程复杂, 但无需添加任何粘结剂在压力的作用下即可成型, 省去了选择粘结剂的麻烦。从产品的性能上说, 前者的强度高, 但吸附性能比初始炭低得多; 而后的吸附性能高, 但强度较难提高。因此, 化学法生产的活性炭, 主要为粉状活性炭。而到目前为止, 化学法生产脱色用颗粒活性炭国内未见工业化报道。

以木质为原料, 采用磷酸活化法制备脱色用颗粒活性炭, 该工艺途径可行, 但存在问题是所得产品强度不高, 灰分不易控制等。灰分问题, 俞樵^[1]对此进行过讨论, 并提出了较好的解决办法。

作者在脱色用粉状活性炭生产工艺的基础上, 试图采用对环境基本无污染的磷酸活化法, 制备脱色用颗粒活性炭, 为该工艺的工业化生产并解决颗粒炭的强度问题提供参考。

* 收稿日期: 2004-05-25

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。

1 材料与方法

1.1 原料

木屑, 过 8 目筛, 含水分 8% ~ 12%; 磷酸, 质量分数 85%, 化学纯。

1.2 仪器设备

HG10E-5 型电热鼓风干燥箱, 南京实验仪器厂; SRJX-4-9 型高温电阻炉, 江苏东台县电器厂; ZH-2L 真空捏合机, 江苏省如皋市万祥机械厂; AS-703 吸附仪, 日本进口; 成型机, 自制; HHS-4 型恒温水浴锅, 上海沪南科学仪器厂。

1.3 实验方法

实验工艺流程见图 1。

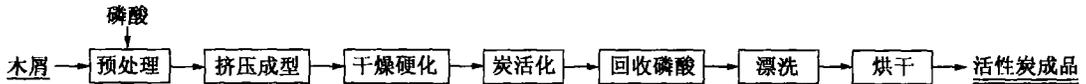


图 1 脱色用木质颗粒活性炭制备工艺流程

Fig 1 Process of preparing granular activated carbon from sawdust for decolorization of liquid

1.3.1 预处理 将木屑与质量分数为 40% ~ 85% 的磷酸溶液, 按照木屑与纯磷酸 1~3:1 的比例混合, 混合物料放在捏合机内, 在 70~160 °C 下搅拌捏合, 当物料的粘滞性消失, 呈松散状态时准备成型。

1.3.2 挤压成型 捏合好了的混合料在自制的成型设备上成型。成型后的物料为圆柱条状, 直径 2 mm。

1.3.3 干燥硬化 将上述成型好的圆柱条状物料送到干燥箱内进行干燥硬化, 其温度为 100~200 °C, 时间 3 h。

1.3.4 炭活化 炭活化在高温电阻炉中进行, 具体操作是将干燥好的成型料放在坩埚中, 盖上坩埚盖以隔绝空气。工艺条件为温度 400~500 °C, 时间 3 h。

1.3.5 炭活化样品后处理 炭活化后的活化样品经回收磷酸、漂洗后, 洗液 pH 值 5~7, 然后在 120~140 °C 下烘干, 装袋备分析用。

1.4 分析方法

分析方法均参照 GB/T 12496-1999。

2 结果与讨论

2.1 活性炭的性能检测

对所制得颗粒活性炭进行亚甲基蓝吸附值、A 法焦糖脱色率、强度、灰分、密度等指标的检测, 结果见表 1。

表 1 脱色用木质颗粒活性炭的性能检测结果

Table 1 Test results of granular activated carbon from sawdust for decolorization of liquid

序号 No	亚甲基蓝吸附值 / (mL g ⁻¹) methylene blue adsorption	A 法焦糖脱色率 % decolorization of caramel A	灰分 % ash	强度 % abrasion resistance	密度 / (g cm ⁻³) density
1	165	> 100	3.2	96.95	0.35
2	155	100	3.1	96.54	0.35
3	160	> 100	3.8	95.89	0.33
4	170	> 100	3.6	95.94	0.34

由表 1 可知, 通过此法制备的颗粒活性炭吸附性能好, 亚甲基蓝吸附值达到了 155~170 mL/g, A 法焦糖脱色率达到甚至超过 100%。其灰分含量较低, 都在 4% 以下, 密度适当, 而且强度很高, 都达到了 95% 以上, 很好地解决了脱色用木质颗粒炭制备过程中的强度问题。因而可用于发酵液等食品和药品行业的精制脱色。

2.2 活性炭的孔径分布

为考察所制得的颗粒活性炭的微观结构,对上述炭样中亚甲基蓝吸附值最高和最低的 2 号和 4 号炭进行了孔径分布测定,结果见表 2 和图 2。其中, R_n 为活性炭的孔半径 (nm); ΔV_i 为活性炭一定孔径范围内的孔容积 ($\mu\text{L/g}$); $\Delta V_i/V_n$ 为活性炭一定孔径范围内的孔容积的百分数 (%)。

表 2 2、4 号炭样孔径分布测定数据

Table 2 Pore distribution data of the samples No. 2 and No. 4

R_n /nm	2 号炭样 No. 2		4 号炭样 No. 4	
	$\Delta V_i / (\mu\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$	$(\Delta V_i / V_n) \%$	$\Delta V_i / (\mu\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$	$(\Delta V_i / V_n) \%$
9.0~11	1.4	0.3	8.7	1.0
7.0~9.0	2.9	0.5	18.0	2.0
5.0~7.0	6.3	1.1	38.5	4.3
4.2~5.0	3.3	0.6	20.5	2.3
3.4~4.2	7.1	1.2	43.5	4.9
3.0~3.4	3.9	0.7	38.4	4.3
2.6~3.0	4.2	0.7	40.3	4.5
2.2~2.6	9.7	1.7	65.7	7.4
1.8~2.2	22.9	4.0	76.4	8.6
1.6~1.8	26.2	4.6	39.2	4.4
1.4~1.6	41.5	7.2	44.4	5.0
1.2~1.4	80.9	14.1	110.1	12.4
1.0~1.2	113.1	19.7	77.8	8.8
0.9~1.0	66.9	11.6	54.9	6.2
<0.9	184.7	32.1	213.2	24.0

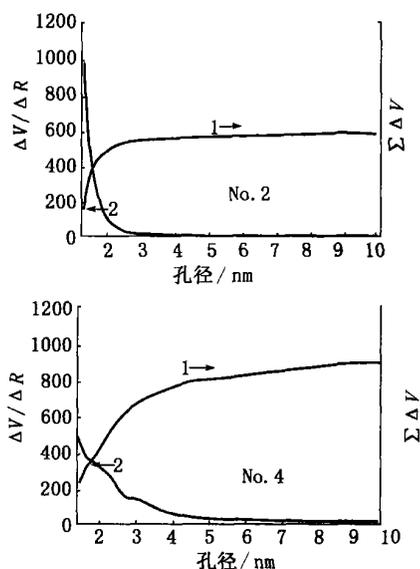


图 2 2、4 号炭样孔径分布

Fig. 2 Pore distribution of the samples No. 2 and No. 4

由图 2 表 2 可以看出,无论是 2 号炭还是 4 号炭,都表现出比较宽的孔径分布。微孔 ($R_n < 0.9$ nm) 只占 20% ~ 30%,中孔 (0.9 nm $\leq R_n < 2.6$ nm) 较多,占到了 50% ~ 65%,是整个孔径分布中的主要部分,而大孔 (2.6 nm $\leq R_n < 11$ nm) 达到了 5% ~ 24% 的水平。这种孔径分布决定了该种炭具有较高的脱色性能。其中 2 号炭样的孔径分布比较窄,而 4 号炭样的孔径分布比较宽,这种差别在微孔、中孔、大孔都表现得比较明显,因而决定了 4 号炭样脱色性能要优于 2 号炭样。

2.3 活性炭的成型机理

木质,尤其木屑质地疏松且多孔,使得粒子之间的结合力较差,间隙较大,孔内容有了较多的气体,一方面导致了其成型性较差,用很大压力也不能使其密实;另一方面,成型后的物料致密度较差,最终导致强度不高。针对这个问题,国内的一些研究者曾想采用脱色用粉状活性炭加粘结剂的办法来提高强度^[2],但合适的粘接剂的选择比较困难,因为,任何一种粘结剂的添加,都有可能使得原来的粉状活性炭的孔隙受到一定程度的堵塞,从而导致吸附性能的下降,同时还得考虑到成品颗粒活性炭的水溶性和耐酸碱性的问题,因此难度较大。使用木质混合料直接成型,因其缺少塑性和粘性,再加上木质本身疏松多孔,导致成型性差,甚至无法成型。为解决这个问题,本实验研究在活性炭成型之前,对木屑磷酸混合料进行了预处理,使其既具有一定的塑性,又具有一定的粘性,很容易成型。成型后的颗粒表面光滑,密实。经炭化、活化后的颗粒活性炭强度高,吸附性能好。

本工艺过程中对木屑磷酸混合料采取的预处理工艺是:将木屑磷酸混合料在受热条件下进行机械搅拌捏合,直至物料呈松散状态、粘滞性消失。

众所周知,木材在受热状态下会发生热解,木材中的纤维素、半纤维素以及木质素在温度为 225 ~ 400 °C 之间会热解成为左旋葡糖酐、D-木糖以及甲基愈疮木酚的酚类同系物等等,这些物质都含有丰富的羟基基团,因而是组成焦油的重要成分^[3]。而磷酸的加入根本上改变了木材中的纤维素、半纤维素以及木质素的热解历程,使它们在 195 °C 以下就基本完成了水分的蒸发、脱水、氧化、降解、水解低分子

化、塑性化等过渡阶段,进而基本完成炭化过程^[4]。因此,对木屑磷酸混合料进行低温加热,有助于木屑中纤维素、半纤维素以及木质素热解进程的加速,同时可以利用它们自身热解过程中产生的焦油作为粘结剂,使所成颗粒活性炭的强度得到了较大提高。

本研究采用的对木屑磷酸混合料加热工艺,还可以降低木屑磷酸混合料的塑性,提高成型时的压力,使得成型颗粒更密实。加热物料,一方面促进了物料的传质传热过程,加快了木屑磷酸混合料中大量水分的蒸发,使物料塑性降低;另一方面,木屑在磷酸的作用下热解产生的焦油量得到控制,也使物料塑性得到降低。控制磷酸的浓度和磷酸与木屑比例(以下简称磷木比)可以控制物料中的水分,而控制物料的磷木比,可以控制木屑热解产生的焦油量。因此,通过采用预处理工艺,实现了提高产品强度的目的。

研究采用预处理工艺,对木屑磷酸混合料进行加热的同时,对物料进行机械搅拌捏合。搅拌捏合木屑磷酸混合料,可以将木屑孔中的气体排出,使木屑颗粒结合更紧密。因为,一方面,捏合作用的本身,就是缩小或除去颗粒之间的间隙,使炭骨架更容易暴露出来,从而更有利于活化作用的进行和粒子之间的粘接;另一方面,通过捏合机的机械搅拌捏合,让磷酸和水分以及由木屑热解产生的焦油充分浸润到木屑颗粒中,甚至于木屑孔中,将气体赶走,代之以水分或磷酸或焦油,从而使木屑颗粒之间联结更紧密。提高了成型颗粒炭的强度。

总之,通过对木屑磷酸混合料的加热处理和机械捏合,达到了对物料进行预处理的目的,使物料既易于成型,且成型后的颗粒活性炭强度高,表面光滑。因而是制备脱色用颗粒活性炭的关键工艺所在。

3 结论

3.1 以木屑为原料,采用磷酸活化法可以制备出强度高、吸附性能好、孔分布合适的脱色用颗粒活性炭。其性能指标为:亚甲基蓝吸附值 155~170 mL/g A 法焦糖脱色率 100% 以上,灰分 4% 以下,强度 95% 以上。其孔分布以中孔为主,达到了 50%~65%。该产品达到发酵液等食品和制药行业的脱色精制性能的指标。

3.2 对木屑磷酸混合料进行的预处理,有利于物料的成型,有利于颗粒活性炭强度的提高,是制备该种颗粒活性炭的关键。

参考文献:

- [1] 俞樵. 磷酸法生产活性炭工艺的探讨 [A]. 1996 全国活性炭学术交流会论文集 [C]. 南京: 中国林学会林产化学化工分会, 1996 93-95.
- [2] 龚维荣, 沈荣生, 吴晓东. 木质柱状颗粒活性炭的研制 [J]. 林产化工通讯, 2000, 34(3): 25-27.
- [3] 黄律先. 木材热解工艺学 [M]. 北京: 中国林业出版社, 1996 6-11.
- [4] 黄碧中, 胡淑宜. 热分析法研究磷酸法生产活性炭的热解过程——热分析法研究药品法活性炭生产机理之二 [A]. 1996 全国活性炭学术交流会论文集 [C]. 南京: 中国林学会林产化学化工分会, 1996 20-24.