

磷酸活化法制备木质活性炭研究*



ZHANG H P

张会平¹, 叶李艺², 杨立春²

(1. 华南理工大学 化工与能源学院, 广东 广州 510641;
2. 厦门大学 化学工程与生物工程系, 福建 厦门 361005)

摘 要: 在不同操作条件下制备得到各种活性炭, 实验测定了相应的活性炭得率及活性炭的亚甲基蓝脱色力和苯酚吸附值。并分别研究了它们与活化实验的浸渍比、活化时间和活化温度之间的关系。实验结果表明, 浸渍比是磷酸活化法制备活性炭的最重要的影响因素。综合考虑活性炭的得率和吸附性能受活化操作参数的影响规律, 探讨了磷酸活化法生产木质活性炭的最优操作参数。在实验范围内, 选择磷酸活化法生产木质活性炭的浸渍比 100%~150%, 活化温度 500℃左右, 活化时间 60~90 min 比较适宜。在相对最优实验条件下制备所得到的活性炭的比表面积达到 1 536 m²/g, 微孔孔容和中孔孔容分别为 0.581 和 0.267 cm³/g。

关键词: 活性炭; 吸附; 磷酸

中图分类号: TQ424.14 文献标识码: A 文章编号: 0253-2417(2004)04-0049-04

PREPARATION OF ACTIVATED CARBON FROM SAWDUST BY PHOSPHORIC ACID ACTIVATION

ZHANG Hui-ping¹, YE Li-yi², YANG Li-chun²

(1. *The School of Chemical and Energy Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China;* 2. *Department of Chemical and Biochemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China*)

Abstract: Activated carbons were prepared from sawdust by phosphoric acid activation under different operation conditions. The effects of operation parameters such as impregnation ratio, activation temperature and time on the adsorption properties of activated carbons were measured and analyzed in order to optimize these operation conditions. The experimental results show that under the experimental conditions studied, both the yield and the methylene blue decoloration of activated carbon can reach a relatively high value in the chemical activation process with the impregnation ratio of H₃PO₄/sawdust 100% - 150%, activation temperature of 500 °C carbonized for 60- 90 min which are the optimum activation conditions in making wooden activated carbon. The most important operation parameter in chemical activation with phosphoric acid was found to be the impregnation ratio. The porosity of activated carbon can be well developed and a relatively high specific surface area of 1 536 m²/g can be obtained under the optimized conditions.

Key words: activated carbon; adsorption; phosphoric acid

活性炭具有丰富的内部孔隙结构和较大的比表面积, 广泛应用于化工、制药、食品和环保等各个领

* 收稿日期: 2003-09-15

作者简介: 张会平(1964-), 男, 湖北汉川人, 教授, 博士, 主要从事活性炭吸附与催化、吸附分离及精细化工方面的研究工作。

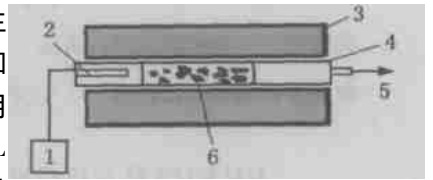
域。制备活性炭的主要原材料有煤、木材、各种果壳(核)等高含碳物质。2002年,我国活性炭的产量已达到20万t,其中木质活性炭约为4万t左右。活性炭的制备主要有物理活化法和化学活化法^[1~7]。化学活化法生产所得的木质活性炭具有中孔比较发达、比表面积和孔容较大等优点,广泛应用于各种产品的脱色精制工艺过程中。化学活化法生产木质活性炭主要有磷酸活化法^[1~3]和氯化锌活化法^[4~5]两种,其它如KOH活化法^[4~6]和K₂CO₃活化法^[7]等仍处于研究之中。磷酸活化法制备木质活性炭相对氯化锌活化法而言,污染较轻,得率相对较高,越来越得到重视和更广泛的应用于生产实际中。

但是,如何优化化学活化法生产中孔发达的高性能活性炭产品的各种操作参数,一直是一个长期有待解决的工程实际问题。本研究的主要目的是利用林业废料木屑作为原材料,以磷酸为活化剂,通过改变化学活化的各种工艺参数,制备木质活性炭,测定所得活性炭产品的主要吸附性能指标,探讨各种操作参数对活性炭吸附性能的影响,进而优化磷酸活化法生产木质活性炭的工艺参数,为工程应用打下坚实的基础。

1 材料与方 法

实验所用木屑取自福建三明林区。通过适当筛选所得木屑规格为8×20目,使用前将木屑用水清洗后在120℃干燥24h备用。采用意大利卡劳尔巴EA/MA1110CHNS/O元素分析仪对木屑的成分加以分析。实验所用分析纯磷酸、盐酸、亚甲基蓝等均由上海试剂厂提供。

实验装置如图1所示。中心石英反应管安在上海实验电炉厂生产的SK2-2-12H回转式电炉中间,反应管直径和长度分别为29和790mm。反应器由电阻加热,加热速度为10℃/min,反应温度用KSJ温度控制器控制。实验过程中,先将30g备用的木屑与23mL不同磷酸浓度的溶液混合搅拌均匀,浸渍1h,然后在120℃下加热炭化12h。随之将以上样品置于回转电炉反应器中间,在实验设定的温度(300~700℃)下活化30~300min。活化得到的样品用0.1mol/L的HCl溶液煮沸20min后,继续用0.1mol/L的HCl溶液反复清洗,随之用蒸馏水清洗至残液无Cl⁻检出为止。最后将所得活性炭样品在120℃下干燥12h留作分析检测。



1. 温度控制器 temperature controller;
2. 热电偶 thermocouple; 3. 反应炉 reacting furnace; 4. 反应管 reaction tube;
5. 废气 waste gas; 6. 木屑 saw dust

图1 活性炭的活化实验装置示意图

Fig. 1 The experimental apparatus for preparation of activated carbon

采用意大利卡劳尔巴公司的Sorptionatic 1900吸附仪通过在77K温度下N₂吸附等温线的测定来测定活性炭的比表面积和孔径分布。根据国家标准GB/T 12496.1~22-1990^[8]规定的亚甲基蓝脱色力和苯酚吸附值的标准实验方法测定不同条件下制备所得活性炭的吸附性能。

2 结果与讨论

在化学活化法制备活性炭的生产工艺中,即使保证原材料的品质始终如一,活性炭的吸附特性和孔径分布受到各种操作因素的影响也会很大。本研究通过分别改变磷酸对木屑的质量比(浸渍比),活化时间和活化温度来制备活性炭,测定不同活化条件下的活性炭得率,以及活性炭对亚甲基蓝脱色力和苯酚的吸附值,探讨各种操作参数对活性炭吸附性能的影响。

2.1 浸渍比的影响

浸渍比是化学活化法包括磷酸活化法制备活性炭工艺过程中最重要的影响因素^[4~5]。为了了解浸渍比对活性炭吸附特性的影响,分别在不同浸渍比条件下将木屑在500℃下活化60min制备活性炭,然后测定不同浸

表1 浸渍比对活性炭性能的影响

Table 1 Effects of impregnation ratio on properties of activated carbon

浸渍比/% impregnation ratio	得率/% yield	亚甲基蓝脱色力/(mgg ⁻¹) methylene blue decoloration	苯酚吸附值/(mgg ⁻¹) phenol adsorption
50	36.2	221	120
100	41.1	268	133
150	43.8	291	137
200	57.3	233	108
300	60.7	198	96

渍比制备所得活性炭的亚甲基蓝脱色力和苯酚吸附值, 实验结果如表 1 所示。

由表 1 可知, 活性炭的得率随着浸渍比的提高而提高, 但当浸渍比增加到 200% 以后, 得率的变化不是很明显, 这是因为得率受其自身含碳量多少的限制, 不可能无休止地增加。由表 1 还看出, 随着浸渍比的增加, 活性炭的亚甲基蓝脱色力和苯酚吸附值逐步提高, 在浸渍比为 150% 时达到最大, 随后随着浸渍比的增加而逐步减小, 但减小到一定程度后就变得相当不明显。结果表明, 浸渍比保持在 100% ~ 150% 范围内时, 活性炭得率、亚甲基蓝脱色力和苯酚吸附值均会处于一个相对较高的值。

2.2 活化时间的影响

表 2 活化时间对活性炭性能的影响

活化时间/min activation time	得率/% yield	亚甲基蓝脱色力/(mg^{-1}) methylene blue decoloration	苯酚吸附值/(mg^{-1}) phenol adsorption
30	43.7	221	137
60	41.1	268	133
90	41.0	274	135
120	39.3	250	131
180	38.7	256	124
300	35.3	250	112

为了测定活化时间对活性炭吸附特性的影响, 将浸渍比固定为 100%, 活化温度 500 °C, 将木屑活化不同的时间制备木质活性炭, 然后测定活性炭得率、亚甲基蓝脱色力和苯酚吸附值, 实验结果列入表 2。

由表 2 可知, 活性炭得率随着活化时间的增加而逐步降低, 但降低不十分明显, 这与磷酸活化的机理^[9~10]相吻合, 因为在 500 °C 下, 磷酸炭骨架受到磷酸的保护, 这种骨架随着活化时间的增加不会改变太多。

活性炭在未完全活化前的活化时间区间内, 其亚甲基蓝脱色力随着活化时间的延长而逐步增加, 到 90 min 达到最大, 随后略有下降, 然后基本保持不变。苯酚吸附值随活化时间的变化规律与亚甲基蓝的基本类似, 只是活化初期略有不同。实验结果表明, 在活化初期, 木屑炭化后活化反应还不完全, 达到一定时间后才能完全, 活性炭的亚甲基蓝脱色力达到最高, 但随着活化时间的进一步增加, 活化反应进行基本完全的活性炭上的磷酸炭骨架或多或少地会与氧发生反应生成气体排出, 造成活性炭上已有的部分微孔和中孔分别转变为中孔和大孔, 使得比表面积降低, 亚甲基蓝脱色力和苯酚吸附值有所下降, 但下降不明显, 主要原因是实验所选定的活化温度不是很高, 在此温度下磷酸炭骨架相对比较稳定。

2.3 活化温度的影响

表 3 活化温度对活性炭性能的影响

活化温度/°C temp.	得率/% yield	亚甲基蓝脱色力/(mg^{-1}) methylene blue decoloration	苯酚吸附值/(mg^{-1}) phenol adsorption
300	46.0	227	125
400	43.3	260	129
500	41.1	268	133
600	42.8	193	133
700	43.0	239	131

为了了解活化温度对活性炭得率和活性炭吸附性能的影响, 保持浸渍比为 100% 和活化时间 60 min 不变, 在不同的温度条件下制备木质活性炭, 实验结果如表 3 所示。

由表 3 可知, 活性炭的得率随着活化温度的升高逐步下降, 下降到一定程度以后, 也就是活化温度达到 500 °C 以后, 活性炭得率随温度的变化很小甚至是基本不变。活性炭的亚甲基蓝脱色力和苯酚吸附值的变化趋势相同, 二者均是随着温度的升高而逐步上升, 在 500 °C 时达到最大值, 随后则随着温度的升高而逐步降低, 但是, 这种降低的趋势较慢, 幅度较小。这是因为在不同温度下, 磷酸活化法活化过程中的反应机理^[10]不同。通过热分析法研究磷酸法生产活性炭的热解过程^[9~10]发现, 添加磷酸药品从根本上改变了原木材的热分解历程。在 220 °C 左右, 基本上就完成了炭化过程, 在 185~314 °C, 形成稳定的凝聚炭结构; 在 314~596 °C, 在氧的参与下磷酸有选择性地缓慢氧化浸蚀炭体, 是活化作用的主要温度区; 在 596 °C 以后, 具有一定抗氧能力的磷酸炭结构逐步分解成气体产物逸出, 炭体失去磷酸的保护而氧化烧失。所以, 在 600 °C 以上时, 活性炭得率较低, 而亚甲基蓝脱色力和苯酚吸附值则随温度的变化在 500 °C 左右出现最大值, 温度过高, 活性炭的吸附性能反而下降。

实验结果表明, 综合考虑活性炭得率及其吸附性能受活化温度的影响规律, 在实验范围内, 磷酸活化法生产木质活性炭的活化温度选择在 500 °C 左右为宜。

2.4 活性炭的孔隙特性

磷酸活化法生产木质活性炭过程中,浸渍比是最重要的影响因素,其次是活化温度和活化时间。以上实验结果表明,磷酸活化法中的最佳操作参数为浸渍比 100%~150%,活化时间 60~90 min,活化温度 500 ℃。如果将活化温度和活化时间固定在优化的操作条件范围内,浸渍比则是最重要的影响因素。为了了解浸渍比对磷酸活化法制备活性炭的孔隙特征和比表面积的影响,采用意大利卡劳尔巴公司的 Sorptomatic 1900 吸附仪,通过对活化温度 500 ℃、活化时间 60 min 条件下不同浸渍比所制得的活性炭样品在 77 K 的 N₂ 吸附等温线测定,得到相应活性炭的孔容和比表面积,实验结果列入表 4。

表 4 浸渍比对活性炭比表面积和孔容的影响

Table 4 Effects of impregnation ratio on specific surface area and pore volume of activated carbon

浸渍比/% impregnation ratio	比表面积/(m ² g ⁻¹) specific surface area	微孔孔容/(cm ³ g ⁻¹) micropore volume	中孔孔容/(cm ³ g ⁻¹) mesopore volume	大孔孔容/(cm ³ g ⁻¹) macropore volume	总孔容/(cm ³ g ⁻¹) total pore volume
100	1550	0.606	0.142	0.053	0.801
150	1536	0.581	0.267	0.158	1.006
200	1334	0.443	0.269	0.274	0.986

结果表明,浸渍比越高,微孔孔容越低,中孔孔容和大孔孔容越高。反之,浸渍比越低,微孔孔容越高,中孔孔容和大孔孔容越低。以上结果也进一步表明,磷酸活化法制备活性炭的最佳浸渍比是 100%~150%,这样可以使制备所得的活性炭具备较高的中孔孔容和微孔孔容,这也进一步验证了吸附性能与浸渍比之间关系实验结果的准确性。

3 结论

在不同操作条件下制备得到各种活性炭,通过对活性炭亚甲基蓝脱色力和苯酚吸附值的测定,分别研究了活性炭得率、活性炭亚甲基蓝脱色力和苯酚吸附值与活化实验的浸渍比、活化时间和活化温度之间的关系。实验结果表明,浸渍比是磷酸活化法制备活性炭最重要的影响因素,浸渍比选择在 100%~150%,可以得到较高的比表面积及较高的微孔孔容和中孔孔容。其次是活化温度和活化时间。综合考虑活性炭得率及其吸附性能受活化温度的影响规律,在实验范围内,磷酸活化法生产木质活性炭的活化温度选择在 500 ℃左右为宜,活性炭的活化时间在 60~90 min。相对最优实验条件下所制得的活性炭比表面积达到 1 536 m²/g,微孔孔容和中孔孔容分别为 0.581 和 0.267 cm³/g。

参考文献:

- [1] PUZİY A M, PÖDDUBNAYA O I, MARTINEZ-ALONSO A, *et al.* Synthetic carbons activated with phosphoric acid III. Carbons prepared in air[J]. Carbon, 2003, 41(6): 1 181- 1 191.
- [2] LAINE J, CALAFAT A, LABADY M. Preparation and characterization of activated carbon from coconut shell impregnated with phosphoric acid[J]. Carbon, 1989, 27(2): 191- 195.
- [3] JAGTOYEN M, DERBYSHIRE F. Activated carbons from yellow polar and white oak by H₃PO₄ activation[J]. Carbon, 1998, 36(7-8): 1 085- 1 097.
- [4] AHMADPOUR A, DO D D. The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation[J]. Carbon, 1997, 35(12): 1 723- 1 732.
- [5] AHMADPOUR A, DO D D. The preparation of activated carbon from coal by chemical and physical activation[J]. Carbon, 1996, 34(4): 471- 479.
- [6] LOZANO-CASTELLO D, LILLO-RODENAS M A, CAZORLA-AMOROS, *et al.* Preparation of activated carbons from Spanish anthracite I. Activation by KOH[J]. Carbon, 2001, 39(5): 741- 749.
- [7] HAYASHI J, UCHIBA YASHI M, HORIKAWA T, *et al.* Synthesizing activated carbons from resins by chemical activation with K₂CO₃[J]. Carbon, 2002, 40(15): 2 747- 2 752.
- [8] GB/T 12496.1~22-1990, 活性炭的标准试验方法[S].
- [9] 杨立春. 活性炭制备技术的研究[D]. 厦门: 厦门大学硕士论文, 2000.
- [10] 黄碧中, 胡淑宜. 热分析法研究磷酸法活性炭生产过程——热分析法研究药品法活性炭生产机理之二[A]. 1996 年全国活性炭学术交流会论文集[C]. 烟台, 1996. 20- 24.