

# 磷酸-复合活化剂法制竹屑活性炭的研究\*



周建斌<sup>1</sup>, 张齐生<sup>2</sup>

(1. 南京林业大学 化工学院, 江苏 南京 210037;

2. 南京林业大学 竹材工程研究中心, 江苏 南京 210037)

ZHOU J B

**摘 要:** 以竹屑为原料, 用磷酸-复合活化剂(由磷酸添加一种酸性化合物 A 和一种盐类化合物 S) 法制备活性炭。研究了磷酸-复合活化剂用量、炭活化温度、炭活化时间等对活性炭的得率、灰分和 pH 值的影响, 确定了适宜的制备竹屑活性炭工艺条件: 磷酸浓度为 38°Be/60 °C、添加剂 A 2%、添加剂 S 4% (A 和 S 以磷酸质量分数计)、炭活化温度 450 °C、炭活化时间 3 h。在此条件下所得活性炭的得率为 36%、灰分含量 4.8%、pH 值 4.6。对竹屑活性炭的吸附性能、比表面积和孔隙性质也进行了分析。结果表明: 竹屑活性炭的比表面积为 1 500 m<sup>2</sup>/g、比孔容积 1.10 mL/g、平均孔隙半径 1.46 nm、焦糖脱色率(A 法) 120% 和亚甲基蓝吸附值 225 mg/g。

**关键词:** 磷酸-复合活化剂; 竹屑; 活性炭

中图分类号: TQ424

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2003)04-0059-04

## STUDY ON PREPARATION OF ACTIVATED CARBON FROM BAMBOO SAWDUST BY COMPOSITE PHOSPHORIC ACID ACTIVATOR METHOD

ZHOU Jian-bin<sup>1</sup>, Zhang Qi-sheng<sup>2</sup>

(1. College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China;

2. Bamboo Engineering Research Center, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

**Abstract:** An activated carbon was prepared from bamboo sawdust by a composite phosphoric acid activator method. Effects of phosphoric acid concentration, amounts of additive A and S, carbonization-activation temperature and time on the yield, ash and pH value of the activated carbon were discussed. Suitable technological conditions were determined: phosphoric acid concentration 38°Be/60 °C, additive A 2%, additive S 4% (both A and S were based on phosphoric acid weight), carbonization-activation temperature 450 °C, carbonization-activation time 3 h. Under the above conditions the yield of the activated carbon produced is 36%, ash is 4.8% and the pH value is 4.6. Adsorption properties, specific surface area, and pore properties of the obtained activated carbon were investigated. The results were: specific surface area 1 500 m<sup>2</sup>/g, specific pore volume 1.10 mL/g, average pore radius 1.46 nm, decolorization of caramel 120% and methylene blue adsorption 225 mg/g.

**Key words:** composite phosphoric acid activator; bamboo saw dust; activated carbon

活性炭作为一种优良的吸附剂, 其用途越来越多地受到人们的关注。一方面随着活性炭产量及销售逐步上升, 生产木质活性炭的原料(如木屑) 日趋减少; 另一方面竹屑等竹制品加工废料一般会当

\* 收稿日期: 2003-05-04

基金项目: 国际竹藤组织资助项目(INBAR FILE: 01-771)

作者简介: 周建斌(1965-), 男, 江西吉安人, 讲师, 博士生, 从事活性炭研究。

垃圾丢弃或焚烧处理,这不仅对环境造成了一定的负面影响,而且对资源也是极大的浪费<sup>[1~2]</sup>。如果以竹屑等竹制品加工废料为原料生产活性炭,既在一定程度上解决了环境污染问题,同时对开辟活性炭的新原料来源具有积极作用<sup>[3~4]</sup>。

本研究是以竹屑为原料,探讨了磷酸复合活化剂的配方、炭活化温度、炭活化时间对竹屑活性炭的得率、灰分、pH值、焦糖脱色率(A法)、亚甲基蓝吸附值的影响,确定了磷酸复合活化剂法生产竹屑活性炭工艺条件。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

1.1.1 原料用竹屑 南京林业大学竹类植物园中5~6a生毛竹,室内风干3个月左右,粉碎干燥,取6~30目(0.600~3.550mm)备用。

1.1.2 磷酸复合活化剂 磷酸、酸性化合物A和盐类化合物S均为工业级。

### 1.2 实验方法

取20g竹屑与一定比例的磷酸复合活化剂混合均匀,浸渍8h,并定时搅拌,而后置于高温电炉中进行炭活化到预定时间取出。将活化料中的磷酸复合活化剂回收、水洗干净、干燥后粉碎至全部通过200目(0.071mm)筛,供测试活性炭性质用。

### 1.3 活性炭的分析检验

1.3.1 分析方法 焦糖脱色率(A法)、亚甲基蓝吸附值、灰分、pH值等指标按GB/T 12496.1~12496.22-1999检测。

1.3.2 比表面积和孔隙性能的解析 活性炭试样的比表面积用国产ST-2000型比表面积测定仪进行测定,其原理是测定试样在液氮温度下对氮气的吸附,据此分析和计算活性炭的比表面积、比孔容积和平均孔隙半径。

## 2 结果与讨论

### 2.1 添加剂用量对活性炭质量的影响

复合活化剂磷酸浓度为 $38^{\circ}\text{Be}'/60^{\circ}\text{C}$ ,其中添加剂酸性化合物A含量(占磷酸质量,下同)为2%、4%,盐类化合物S含量分别为2%、4%、6%,炭活化温度 $450^{\circ}\text{C}$ ,炭活化时间3h,实验结果见表1。

表1 添加剂用量对活性炭质量的影响

Table 1 Effect of additive dosage on the quality of activated carbon

添加剂(A+S) additives	亚甲基蓝吸附值/( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) methylene blue adsorption	焦糖脱色率(A法)/% decolorization of caramel	灰分/% ash	pH值 pH value	得率/(%) <sup>1)</sup> yield
2%+2%	180	100	4.3	4.6	34
2%+4%	225	120	4.8	4.6	36
2%+6%	172	105	5.6	4.8	33
4%+2%	195	105	4.2	4.2	32
4%+4%	210	110	4.6	4.5	34
4%+6%	172	100	5.3	4.4	33
不加添加剂 no additive	157	90	5.5	4.2	31

1)注:得率以绝干竹屑计,以下相同

从表1看出,使用添加剂的条件下,竹屑活性炭的质量指标得到了不同程度的提高,其中以条件A+S为2%+4%为最好,焦糖脱色率(A法)达到了120%,亚甲基蓝吸附值为225mg/g,分别比不加添加剂时提高了30%和43.3%,说明添加剂改善了磷酸的活化作用,同时改善了活性炭的孔隙结构。

### 2.2 炭活化温度对活性炭质量的影响

采用炭活化温度为 $400^{\circ}\text{C}$ 、 $450^{\circ}\text{C}$ 、 $500^{\circ}\text{C}$ ,磷酸复合活化剂磷酸浓度为 $38^{\circ}\text{Be}'/60^{\circ}\text{C}$ ,其中添加剂酸性化合物A为2%,盐类化合物S为4%,炭活化时间为3h,实验结果见表2。

表 2 炭活化温度对活性炭质量的影响

Table 2 Effect of carbonization and activation temperature on the quality of activated carbon

温度/℃ temp.	亚甲基蓝吸附值/( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) methylene blue adsorption	焦糖脱色率(A 法)/% decolorization of caramel	灰分/% ash	pH 值 pH value	得率/% yield
400	150	90	4.2	4.5	38
450	225	120	4.9	4.6	36
500	210	110	5.5	4.8	33

从表 2 看出,当活化温度为 400 ℃时,焦糖脱色率为 90%,亚甲基蓝吸附值为 150  $\text{mg}/\text{g}$ ,得率达到 38%,由于温度较低没有充分活化,竹屑活性炭孔隙还未充分形成;活化温度为 450 ℃时,竹屑活性炭得到了充分活化,孔隙完全形成,其吸附性能最好;活化温度为 500 ℃时,由于活化温度过高,可能烧却了某些活性炭的孔隙。而竹屑活性炭的灰分随着活化温度升高而增加(从 4.2% 增加到 5.5%),同时能耗也增加,因此生产中应严格控制活化温度。

### 2.3 炭活化时间对活性炭质量的影响

采用炭活化时间为 2、3、4 h,磷酸-复合活化剂磷酸浓度为  $38^\circ\text{Be}'/60^\circ\text{C}$ ,其中添加剂酸性化合物 A 为 2%,盐类化合物 S 为 4%,活化温度 450 ℃,实验结果见表 3。

表 3 炭活化时间对活性炭质量的影响

Table 3 Effect of carbonization and activation time on the quality of activated carbon

时间/h time	亚甲基蓝吸附值/( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) methylene blue adsorption	焦糖脱色率(A 法)/% decolorization of caramel	灰分/% ash	pH 值 pH value	得率/% yield
2	135	90	4.1	4.6	40
3	225	120	4.8	4.5	36
4	172	105	5.6	4.8	33

从表 3 看出,当活化时间为 2 h 时,焦糖脱色率为 90%,亚甲基蓝吸附值为 135  $\text{mg}/\text{g}$ ,得率达到 40%,由于没有充分活化,竹屑活性炭孔隙还未充分形成;活化时间为 3 h 时,竹屑活性炭得到了充分活化,孔隙完全形成,其吸附性能最好;活化时间为 4 h 时,由于活化时间过长,可能烧却了某些活性炭的孔隙,同时由于活化时间的增加,竹屑活性炭的灰分也增加(从 4.1% 增加到 5.6%),在生产中时间的增加也会降低设备的生产能力,能耗增加,不利于环境保护。

### 2.4 磷酸浓度对活性炭质量的影响

采用磷酸浓度为  $34\sim 46^\circ\text{Be}'/60^\circ\text{C}$ ,其中添加剂酸性化合物 A 为 2%,盐类化合物 S 为 4%,活化温度 450 ℃,活化时间为 3 h,实验结果见表 4。从表 4 看出,在上述磷酸浓度时,竹屑活性炭的焦糖脱色率随着磷酸浓度的增加而增加,达到 95%~125%,但是超过  $38^\circ\text{Be}'/60^\circ\text{C}$  时,焦糖脱色率增加效果不明显,而亚甲基蓝吸附值反而成下降趋势(225  $\text{mg}/\text{g}$  下降到 180  $\text{mg}/\text{g}$ ),得率也下降(37%~33%),灰分增加(4.1%~5.5%)。说明磷酸浓度对竹屑活性炭性质的影响较大。

### 2.5 活性炭的比表面积和孔隙性质

用 2.4 节制备的 4 种竹屑活性炭来测试并计算其比表面积、比孔容积和平均孔隙半径,结果亦列入表 4。

表 4 磷酸浓度对活性炭质量的影响

Table 4 Effects of concentration of phosphoric acid on the quality of activated carbon

磷酸浓度 /( $^\circ\text{Be}'/60^\circ\text{C}$ ) concn. of phosphoric acid	亚甲基蓝吸附 值/( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) methylene blue adsorption	焦糖脱色率 (A 法)/% decolorization of caramel	灰分/% ash	pH 值 pH value	得率/% yield	比表面积 /( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) specific surface area	比孔容积 /( $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ ) specific pore volume	平均孔隙半 径/nm average pore radius
34	150	95	4.1	4.9	37	1050	0.83	0.98
38	225	120	4.9	4.6	36	1500	1.10	1.46
42	202	125	5.3	4.3	34	1350	0.98	1.26
46	180	125	5.5	4.2	33	1310	0.90	1.19

从表 4 看出,在其他条件相同的情况下,磷酸浓度为  $38^\circ\text{Be}'/60^\circ\text{C}$  时,所制备的竹屑活性炭,其比表面积、比孔容积和平均孔隙半径为最大,说明这种活性炭的孔隙结构最发达,是造成亚甲基蓝吸附值和

焦糖脱色率都比较好的原因。

### 3 结论

**3.1** 在实验室条件下,确定了磷酸-复合活化剂制备竹屑活性炭的工艺条件和复合活化剂的配方,即炭活化温度为 450 °C、炭活化时间为 3 h、磷酸浓度为 38°Be' / 60 °C(添加剂为酸性化合物 A,用量为磷酸质量的 2%;盐类化合物 S,用量为磷酸质量的 4%)。

**3.2** 以竹屑为原料、在磷酸-复合活化剂的作用下,可以制得合格的竹屑活性炭,其比表面积为 1 500 m<sup>2</sup>/g,焦糖脱色率(A 法)为 120%,亚甲基蓝吸附值为 225 mg/g,灰分为 4.8%,pH 值为 4.6。

**3.3** 磷酸-复合活化剂可以为磷酸法生产活性炭提高产品质量、降低消耗产生积极意义。

#### 参考文献:

- [1] 黄律先. 木材热解工艺学(2 版)[M]. 北京:中国林业出版社,1996. 134-159.
- [2] EVANS M J B, HALLIP E, MACDONALD J A F. The production of chemically-activated carbon[J]. Carbon, 1999, 37(3): 269-274.
- [3] LAINE J, CALAFAT A, LABADY M. Preparation and characterization of activated carbons from coconut shell impregnated with phosphoric acid[J]. Carbon, 1989, (2): 191-195.
- [4] 安鑫南. 林产化学工艺学[M]. 北京:中国林业出版社,2002. 412-477.

## 欢迎订阅 2004 年下列刊物

《弹性体》是由中国石油吉林石化公司及全国合成橡胶信息总站主办的国家级期刊,是全国橡胶和塑料行业的核心期刊。是国家级火炬计划项目《中国期刊网》全文收录期刊,《中国学术期刊综合评价数据库》来源期刊,中国科技论文统计源期刊,已被国际学术界公认的权威检索性期刊 CA、EI、SCI 收录。2001 年影响因子以 0.396 位于全国化工类期刊第 22 名。每期刊登全国 100 家大型化工企业、橡胶企业 1000 多种产品供求信息;刊登全国各大科研院所、高等院校、科技开发公司技术转让项目数百项。该刊以理论性、实用性、权威性与信息性为特色,主要报道合成橡胶(通用胶及特种胶)、胶乳、橡塑助剂、轮胎、电线电缆、涂料、聚合物单体、橡塑共混及改性、高分子合金材料等的科研、生产、加工应用等内容。开辟有“研究报告”、“加工应用”、“装置设计”、“分析测试”、“专论综述”、“技术讲座”等专业技术性栏目,另外还设有“技术市场”、“产品市场”、“人才市场”等信息宣传性栏目。并承办各类广告的发布:企业形象宣传;主要产品、机械设备、仪器仪表等的介绍宣传;技术转让、合资合作、会务通知、人才招聘等信息发布。欢迎广为利用。

该刊发行覆盖面广,遍及全国 30 个省、市、自治区的相关企事业、科研院所、高等院校、图书馆,是橡塑行业期刊的佼佼者。双月刊,国内外公开发行。刊号:ISSN 1005-3174;CN 22-1229/TQ,邮发代号:12-110,每期定价 16.50 元,全年 99.00 元。邮发与自办发行相结合,编辑部尚有 1991~2001 年各年度部分期刊,50 元/年,欢迎订阅。编辑部地址:132021 吉林省吉林市遵义东路 27 号;联系电话:(0432) 3973377;传真:(0432) 3977065;E-mail: elastomerics@sina.com

《化工科技》是由国家科委和新闻出版署批准、中国石油天然气集团公司主管、中国石油天然气股份有限公司吉林石化公司主办、国内外公开发行的国家级化工领域技术类期刊。它是国家级火炬计划项目《中国期刊网》全文收录期刊,《中国学术期刊综合评价数据库》来源期刊,中国科技论文统计源期刊,已被国际学术界公认的权威检索性期刊 CA、EI、SCI 收录。适用于化工行业、橡胶行业、塑料行业、涂料行业、精细化工行业的科技人员、教学人员、生产人员、供销人员订阅。该刊每期刊登全国 100 家大型化工企业、橡塑企业、涂料行业的 1000 多种产品供求信息;刊登全国各大科研院所、高等院校、科技开发公司技术转让和合作项目数百项。

该刊主要报道全国化工领域重大科研成果和技术改造成果,重点报道化工企业急需的易于工业化的科研成果和对生产具有普遍指导意义的技术改造成果,对国家、省、市级的自然科学基金资助项目、国家教委博士后基金资助项目和各种科技攻关项目以及各种获奖项目优先报道。并以较大篇幅发布化工产品、化工设备、化工仪表和技术转让广告。

该刊是以化工企业、科研院所、大专院校的科技人员、管理人员、生产人员及销售人为读者群。订阅《化工科技》可以| 览全国化工领域重大科技成果,纵观化工行业产、供、销之动向。双月刊,大 16 开,公开发行。刊号:ISSN 1008-0511;CN 22-1268/TQ,邮发代号:12-113,每期定价 16.50 元,全年 99.00 元。邮发与自办发行相结合,欢迎订阅。地址:132021 吉林省吉林市遵义东路 27 号;联系电话:(0432) 3973377;传真:(0432) 3977065;E-mail: hgkjc@sina.com