

氯化锌活化法制备木质活性炭研究

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 化学与生物工程系, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用氯化锌活化法在不同操作条件下制备木质活性炭产品, 通过实验测定相应的活性炭得率及活性炭的碘值、亚甲基蓝吸附值和苯酚吸附值. 分析研究了氯化锌活化法制备活性炭工艺过程中各种操作参数如浸渍比、活化时间和活化温度对活性炭的得率、活性炭碘值、亚甲基蓝吸附值和苯酚吸附值的影响. 实验结果表明, 浸渍比是氯化锌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, 探讨了氯化锌活化法制备木质活性炭的最优操作参数. 在实验范围内, 选择氯化锌活化法制备木质活性炭的浸渍比 100%, 活化温度 500℃ 左右和活化时间 60~90 min 比较适宜.

关键词: 活性炭; 活化; 炭化; 吸附; 氯化锌

中图分类号: TQ351.27 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-0299(2006)01-0042-04

Preparation of activated carbon from sawdust by chemical activation with zinc chloride

ZHANG Hui ping¹, YE Li yi², YANG Li chun²

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

Abstract Activated carbons were prepared from sawdust by chemical activation with zinc chloride 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 both the yield and the adsorption for iodine, methylene blue and phenol of activated carbon can reach a relatively higher value in the chemical activation process under the experimental conditions that the carbon is activated for 60~90 minutes with the impregnation ratio of 100% at the activation temperature of 500℃ which are the optimum activation conditions in making wood activated carbon. The most important operation parameter in chemical activation with zinc chloride is the impregnation ratio.

Key words activated carbon; activation; carbonization; adsorption; zinc chloride

活性炭作为多孔吸附材料具有丰富的内部孔隙结构和较高的比表面积, 微孔孔容和中孔孔容较大, 广泛应用于各种工业生产过程之中. 按照 IUPAC 的规定, 微孔是直径为 0~2 nm 的孔, 中孔是直径为 2~50 nm 的孔, 而大孔是直径为大于 50 nm 的孔. 在中国, 去年全国活性炭的产量已经达到 20 万吨, 其中约 4 万吨是木质活性炭. 煤、木材和果壳(核)等各种高含碳物质是生产活性炭的主要原材料. 活性炭的孔结构特征和吸附特性受到原材料种类和活化

工艺方法与工艺参数的影响均较大.

活性炭可以简单分为物理活化法和化学活化法两种. 物理活化法俗称两步法, 先将原料在一定温度下炭化, 然后用物理活化剂如水蒸气或二氧化碳在高温下进行活化; 化学活化法俗称一步法, 化学活化剂如氯化锌、磷酸、KOH 和硫酸钾等与原料混合浸渍后, 在一定温度下将炭化活化同时进行. 世界各国对活性炭的各种制备方法进行了广泛的研究^[1~7].

但是, 如何优化各种操作参数, 根据用户需求生产相应的活性炭产品是一个前沿性的研究课题. 本文以福建三明林区的林业废料木屑为原料, 采用氯

收稿日期: 2003-02-25.

作者简介: 张会平(1964-), 男, 博士, 教授.

氯化锌活化法制备木质活性炭, 通过测定各种操作参数对活性炭的碘值、亚甲基蓝吸附值和苯酚吸附值的影响关系, 优化制备活性炭的操作参数, 研究探讨制备高性能活性炭的最优操作条件。

1 实验

实验所用木屑取自于福建三明林区, 通过适当筛选所得木屑尺寸是 8×20 目, 使用前将木屑用水清洗后在 120°C 干燥 24 h 备用。采用意大利卡劳尔巴 EA MA1110 CHNS O 元素分析仪对木屑的成分加以分析, 分析结果显示, 木屑中 C、H、N 的含量分别为 48.6%、6.3%、0.25%。实验所用分析纯氯化锌、碘、亚甲基蓝、苯酚和盐酸等均由上海试剂厂提供。

实验装置如图 1 所示。中心石英反应管处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 mm 和 790 mm。反应器由电阻加热, 加热速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。反应温度用 KJS 温度控制器控制。实验过程中, 先将 30 g 备用的木屑与 23 ml 不同浓度的氯化锌溶液混合搅拌均匀, 浸渍 1 h, 然后在 120°C 温度下加热炭化 12 h。随之将以上样品置于反应器中间, 在实验设定的温度 ($300 \sim 700^\circ\text{C}$) 下活化 30 ~ 300 min。

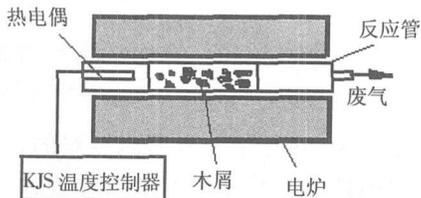


图 1 活性炭的活化试验装置示意图

活化得到的样品用 0.1 mol/L 的 HCl 溶液煮沸 20 min 后, 继续用 0.1 mol/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°C 温度下干燥 12 h 留作分析检测。

活性炭的碘吸附值、亚甲基蓝吸附值和苯酚吸附值是根据中国国家标准 GB/T 12496.1-22-1991^[8] 所规定的标准实验方法测定。

2 实验结果与讨论

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都会很大。本文通过分别改变氯化锌对木屑的重量比即浸渍比, 活化时间和活化温度来制备活性炭, 同时测定不同活化条件下的活性炭得率, 以及活性炭

对碘、亚甲基蓝和苯酚的吸附值, 探讨各种操作参数对活性炭的吸附性能的影响。

2.1 浸渍比的影响

浸渍比, 即化学活化剂 (如氯化锌) 与木屑的质量比, 是化学活化法 (包括氯化锌活化法) 制备活性炭工艺过程中最重要的影响因素^[5,6]。为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°C 活化温度条件下活化 60 min 制备活性炭, 然后测定不同浸渍比下制备所得活性炭的碘吸附值、亚甲基蓝吸附值和苯酚吸附值, 实验结果如图 2、3 所示。

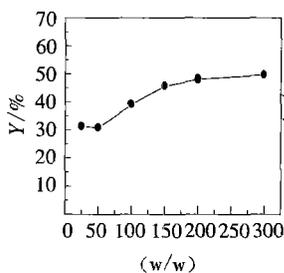


图 2 活性炭得率与浸渍比的关系

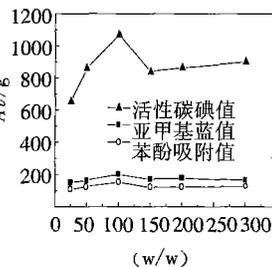


图 3 活性炭吸附性能与浸渍比的关系

由图 2 可知, 活性炭的得率随着浸渍比的提高而提高, 但是当浸渍比增加到 150% 以后, 得率的变化较小, 因为得率不可能无休止的增加, 受到本身含炭量多少的限制, 而且本实验是在较优的温度条件下进行, 氯化锌对炭骨架具有保护机能, 加上活化时间较短, 活性炭的烧失很难发生, 同时, 在活化过程中, 氯化锌具有催化脱羟基和脱水作用, 使原料中氢和氧以水蒸气形式放出, 并抑制焦油的产生, 避免堵塞气孔, 从而形成多孔性结构。Ahmadpour^[5,6] 等人认为, 氯化锌作为一种 Lewis 酸, 可以促进芳烃缩合反应, 使一部分分子变稳定而减少挥发组分和焦油的形成, 从而提高活性炭的得率。

由图 3 可知, 随着浸渍比的增加, 活性炭的碘值、亚甲基蓝值和苯酚吸附值逐步提高, 在浸渍比为 100% 时达到最大, 随后则随着浸渍比的增加而逐步减小, 但是, 这种减小到一定程度后就变得不明显。结果表明, 浸渍比保持在 100% 时, 活性炭的得率、碘值、亚甲基蓝吸附值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

为了测定活化时间对活性炭吸附性能的影响, 将浸渍比固定为 100%, 活化温度固定为 500°C , 将木屑活化不同的时间制备木质活性炭, 然后测定活性炭的得率、活性炭的碘值、亚甲基蓝吸附值和苯酚吸附值, 实验结果如图 4 和图 5 所示。

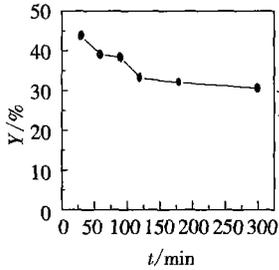


图 4 活性炭得率与活化时间的关系

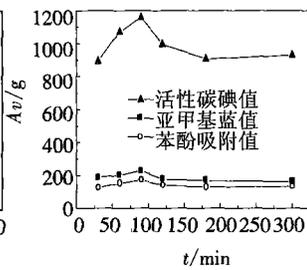


图 5 活性炭吸附性能与活化时间的关系

由图 4 可知, 活性炭的得率随着活化时间的增加而逐步降低, 当活化时间超过 120 min 后, 活性炭的得率基本上不随活化时间的延长而改变, 这与氯化锌活化的机理^[9, 10]是相吻合的, 因为在 500℃ 下, 氯化锌炭骨架随着活化时间的增加不会改变太多。

由图 5 可以看出, 活性炭的碘值、亚甲基蓝吸附值和苯酚吸附值, 在木屑未完全炭化和活化前的活化时间区间内, 活性炭的碘值、亚甲基蓝吸附值和苯酚吸附值随着活化时间的延长而逐步增加, 增加的速度较快, 直到 90 min 达到一个最大值, 随之略有下降, 然后都基本上保持不变。活化时间对活性炭吸附性能的影响结果表明在活化初期, 木屑炭化后活化反应还没有得到完全, 达到一定时间后活化反应进行完全, 活性炭的碘值、亚甲基蓝吸附值和苯酚吸附值达到最高, 但是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炭骨架或多或少的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, 其碘值、亚甲基蓝吸附值和苯酚吸附值有所下降, 这种下降不明显, 原因是实验所选定的活化温度不是很高, 在此温度下炭骨架相对比较稳定。

以上实验研究表明, 在试验范围内, 活化时间选择在 60~90 分钟为宜。

2.3 活化温度的影响

为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% 和活化时间为 60 min 不变, 在不同的温度条件下制备木质活性炭, 实验结果如图 6 和图 7 所示。

由图 6 可知, 活性炭的得率随着活化温度的升高逐步下降, 降低速度很快, 下降到一定程度以后, 也就是活化温度达到 600℃ 以后, 活性炭的得率随温度的变化很小甚至是基本不变。

由图 7 可知, 活性炭的碘值、亚甲基蓝吸附值和苯酚吸附值的变化趋势相同, 三者均是随着温度的升高而逐步上升, 上升速度很快, 在 500℃ 温

度达到一个最大值, 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, 氯化锌活化法活化过程中的反应机理^[10]不同, 炭的烧失不同。胡淑宜等人通过热分析法研究氯化锌法生产木质活性炭的热解过程^[10]发现, 添加氯化锌药品从根本上改变了原木材的热分解历程。在 200℃ 左右, 基本上就完成了炭化过程, 在 400℃ 之前的一段温度范围内, 形成较稳定的凝聚炭结构; 在 420~520℃, 氯化锌药品适宜地侵蚀炭体, 造就孔隙, 形成发达的石墨微晶结构; 温度高于 520℃ 以后, 随着温度的升高, 在氧的氛围中, 氯化锌活性炭结构松弛解体, 氯化锌逐渐气化、氧化, 失去对炭结构的保护功能, 烧失量增大。所以, 在高于 500℃ 以上高温下, 活性炭的得率较低, 而活性炭的亚甲基蓝吸附值和苯酚吸附值则随温度的变化在 500℃ 左右出现最大值, 温度过高, 活性炭的吸附性能反而下降。

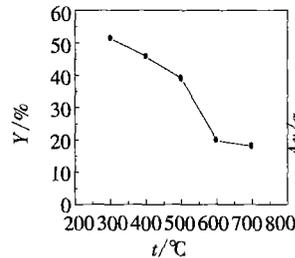


图 6 活性炭得率与活化温度的关系

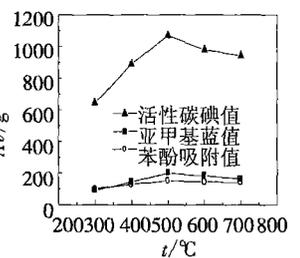


图 7 活性炭吸附性能与活化温度的关系

实验结果表明, 综合考虑活性炭的得率和活性炭的吸附性能受活化温度的影响规律, 在实验范围内, 氯化锌活化法制备木质活性炭的活化温度选择在 500℃ 左右为宜。

3 结 论

1) 氯化锌活化法制备活性炭工艺中, 浸渍比是最重要的影响因素, 活化温度和活化时间其次。

2) 活性炭的得率随着浸渍比的提高而逐步提高, 但是随着活化时间和活化温度的升高而逐步降低。活性炭的吸附性能指标如碘值、亚甲基蓝吸附值和苯酚吸附值都是随着浸渍比、活化时间和活化温度的升高而逐步上升, 上升的速度较快, 上升到一个最大值后都随之逐步降低, 但是这种降低到一定程度后, 趋势十分不明显。

3) 综合考虑活性炭的得率和活性炭的吸附性能, 采用氯化锌活化法制备木质活性炭的最优操作参数是氯化锌对木屑的浸渍比为 100%, 活化时间 60~90 min, 活化温度 500℃。

参考文献:

[1] LUA A G GUA J Activated carbon prepared from oil palm stone by one - step CO₂ activation for gaseous pollutant removal [J]. Carbon 38 2000 1089 - 1097

[2] 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

[3] COONEY DO Adsorption design for wastewater treatment [M], Boca Raton FL: CRC Press LLC 1999

[4] HAYASHI J KAZEHAYA A, MUROYAMA K, *et al* Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation [J]. Carbon 38 2000 1873 - 1878

[5] AHMADPOUR A, D D D The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation

[J]. Carbon 1997 35(12): 1 723 - 1 732

[6] AHMADPOUR A, D D D The preparation of activated carbon from coal by chemical and physical activation [J]. Carbon 1996 34(4): 471 - 479

[7] BERNARDO EC, EGASHIRA R, KAWASAKI J Decolorization of molasses' wastewater using activated carbon prepared from cane bagasse [J]. Carbon 35(9), 1997 1217 - 1221

[8] GB/T 12496.1 - 22 - 1991. 中国国家标准——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, 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一 [A], 1996年全国活性炭学术交流会论文集 [C], 烟台, 1996 (编辑 张积宾)

(上接第 11 页)

fracture of piezoelectric ceramics [J]. Proc SPIE Smart Struct Mater 1993 1916 78 - 86

[16] FANG F YANG W. Poling - enhanced fracture resistance of lead zirconate titanate ferroelectric ceramics [J]. Mater Lett 2000 46 131 - 135

[17] HWANG S G, LYNCH C S, MCMEEKING R M. Ferroelectric /ferroelastic interactions and a polarization

switching model [J]. Acta Metall Mater 1995 43 2073 - 2084

[18] BUSCHE M J Hsia K J Fracture and domain switching by indentation in barium titanate single crystals [J]. Scripta Mater 2001 44 207 - 212 (编辑 吕雪梅)

(上接第 38 页) 熔覆层中由于 Al₂O₃ 陶瓷相的存在, 不仅影响了微动磨损机制 (磨粒磨损), 而且阻碍了对其表面的磨削以及疲劳裂纹的产生和扩展, 提高了材料的抗微动磨损性能, 同时激光重熔使凝固组织晶粒细小, 也是提高材料耐磨性能的因素之一。

3 结 论

- 1) 等离子喷涂过程中 α -Al₂O₃ 部分转变为 γ -Al₂O₃, 喷涂层为 α -Al₂O₃ 和 γ -Al₂O₃ 的混合组织。
- 2) 激光重熔后熔覆层的陶瓷相变为单一的体心四方结构的 δ -Al₂O₃ 陶瓷相, 其点阵常数为 $a_0 = 7.943 \times 10^{-8}$ cm, $c_0 = 23.500 \times 10^{-8}$ cm, 由表及里, δ -Al₂O₃ 陶瓷颗粒数目呈梯度分布于表层、次表层和过渡层。
- 3) 熔覆层的硬度约为 150 ~ 170HV₁₀₀, 明显高于基体材料的硬度, 且离散性较小, 陶瓷复合熔覆层的耐微动磨损性能 (S = 1.988) 也比基体材料 (S = 2.837) 有较大的提高, 其耐磨机制为磨粒磨损和疲劳磨损的综合作用, 但以磨粒磨损为主。

参考文献:

[1] 欧阳家虎, 裴宇韬, 雷廷权, 等. TiNp 镍基金复合耐磨涂层的激光熔覆 [J]. 中国激光, 1995 A22(2): 144 - 150

[2] Miller Robert A Lowell Carl E. Failure mechanisms of the thermal barrier coatings exposed to elevated tempera

tures [J]. Thin Solid Films 1982 95 265 - 273

[3] KNOTEK O, ELSING R, STROMPEN N. On the properties of plasma - sprayed oxide and metal - oxide coatings [J]. Thin Solid Films 1984 118 457 - 466

[4] SIVAKUMAR R, MORDIKE B L. Laser melting of plasma sprayed ceramic coatings [J]. Surface Engineering 1988 4 127 - 140

[5] MOHAMMED JASM K, RAWLINGS R D, WEST D R F. Characterization of plasma - sprayed layers of fully yttria - stabilized zirconia modified by laser sealing [J]. Surface Coating and Technology 1992 53 75 - 86

[6] ZAPLATYNSKY I. Performance of laser - glazed zirconia thermal barrier coatings in cyclic oxidation and corrosion burner rig tests [J]. Thin Solid Films 1982 95 275 - 284

[7] 杨元政, 刘正义, 庄育智, 等离子喷涂 Al₂O₃ 陶瓷涂层的结构与组织特征 [J]. 兵器材料科学与工程, 2000 23(3): 7 - 11.

[8] 斯松华, 袁晓敏, 何宜柱. 激光熔覆 Al₂O₃ 陶瓷涂层组织结构 [J]. 安徽工业大学学报, 2002 19(3): 189 - 191.

[9] YANG Yuanzheng, ZHU Youlan, LIU Zhengyi, *et al* Laser remelting of plasma sprayed Al₂O₃ ceramic coatings and subsequent wear resistance [J]. Materials Science and Engineering A, 2000 A294 168 - 172

[10] 斯松华, 袁晓敏, 何宜柱. 激光熔覆等离子喷涂 Al₂O₃ 陶瓷涂层组织结构研究 [J]. 表面技术, 2002 31(4): 11 - 14 (编辑 张积宾)