

## 磷酸-硫酸活化法制备木屑活性炭工艺

李学琴<sup>1</sup>,李翔宇<sup>1</sup>,元伟<sup>2</sup>,时君友<sup>1</sup>,庞久寅<sup>1</sup>,杜洪双<sup>1</sup>

(1. 北华大学木质材料科学与工程重点实验室,吉林 吉林 132013;

2. 中国科学院广州能源研究所;中国科学院可再生能源重点实验室,广东 广州 510640)

**摘要:**以林业废弃物杨木屑为原料,采用正交试验法探讨以磷酸为主活化剂,浓硫酸为辅助活化剂,在不同工艺条件下制备活性炭,测定其亚甲基蓝脱色力和碘的吸附值,考虑活化因素对活性炭得率和吸附性能的影响,确定最佳工艺参数.试验结果表明:磷酸-硫酸活化法制备木屑活性炭的最佳工艺条件为浸渍比 1 : 2.5,浸渍浓度 60%,活化时间 90 min,活化温度 550 °C.

**关键词:**杨木屑;活性炭;磷酸;硫酸

**中图分类号:**S785;TQ351.21

**文献标志码:**A

**【引用格式】**李学琴,李翔宇,元伟,等.磷酸-硫酸活化法制备木屑活性炭工艺[J].北华大学学报:自然科学版,2015,16(1):118-122.

## Preparation of Sawdust Active Carbon by Phosphoric Acid-Sulfuric Acid Activation

Li Xueqin<sup>1</sup>, Li Xiangyu<sup>1</sup>, Qi Wei<sup>2</sup>, Shi Junyou<sup>1</sup>, Pang Jiuyin<sup>1</sup>, Du Hongshuang<sup>1</sup>

(1. Wood Material Science and Engineering Key Laboratory of Beihua University, Jilin 132013, China;

2. Guangzhou Institute of Energy Conversion, CAS; CAS Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** The various process conditions of activated carbon were prepared from waste poplar sawdust by phosphoric acid-sulfuric acid activation which used phosphoric acid as main activator and concentrated sulfuric acid as auxiliary activator according to orthogonal test. The experiment determined the methylene blue decolorizing power and iodine adsorption value of activated carbon, the influence of activating factors on the yield and adsorption properties of activated carbon was studied. The experimental results showed that the optimum process conditions of preparation of sawdust active carbon by phosphoric acid-sulfuric acid activation are impregnation ratio 1 : 2.5, impregnation concentration 60%, activation time 90 min, activation temperature 550 °C.

**Key words:** sawdust; activated carbon; phosphoric acid; sulfuric acid

活性炭是工业发展和环境保护不可或缺的炭质吸附材料<sup>[1-2]</sup>.随着科学技术的快速发展以及人们生活水平的提高,活性炭开始被应用到更多的领域.活性炭是以木屑、稻壳、木炭以及煤炭和石油焦等高含碳物质为原料,经过炭化、活化制得的多孔性吸附剂,具有丰富的内部孔隙结构、较大的比表面积和较强的选择性吸附能力.我国每 20 万 t 活性炭中大约 4 万 t 为木质活性炭,其用途主要是净化空气和除去臭气<sup>[3]</sup>,食品工业中的脱色和调整香味以及改善水质<sup>[4-6]</sup>,作为催化剂和催化剂载体<sup>[7-8]</sup>等.活性炭的制备方法可

收稿日期:2014-09-24

基金项目:国家林业局 948 项目(2014-04-28);国家自然科学基金项目(21376241);吉林省科技厅项目(20130206054NY,201201145,2012821);江苏省生物质能源与材料重点实验室项目(JSBEM201201).

作者简介:李学琴(1989-),女,硕士研究生,主要从事生物质能源与生物质材料研究,E-mail:lxq88889@126.com;通信作者:李翔宇(1977-),女,博士,副教授,硕士生导师,主要从事生物质能源和生物质材料研究,E-mail:lixxy@126.com.

以分为化学法、物理法和物理化学法等,其吸附是发生在吸附剂与吸附质之间.物理活化法<sup>[9]</sup>是以炭为原料用水蒸气、二氧化碳、氧气或它们的混合物为活化介质,在高温条件下使碳原子局部气化,形成新的孔道<sup>[10]</sup>,挥发分很少;化学活化法<sup>[11]</sup>主要有 KOH 法<sup>[12-14]</sup>、ZnCl<sub>2</sub> 法<sup>[15]</sup>、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 法<sup>[16-17]</sup>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 法<sup>[18]</sup>等,温度一般都在 500 ℃ 以下.活性炭原料碳化物的灰分是选择活性炭原料的一个重要指标,灰分含量大约为原料灰分含量的 10 倍,活性炭灰分含量越高,其吸附能力越低.所以,在选择活性炭原料时,应尽量选择灰分含量低的原料.对林业加工剩余物木屑的灰分、挥发分、热值等进行的分析表明木屑灰分含量较低,可以作为制备活性炭的原料.本文以林业加工剩余物木屑为原料,以磷酸为主活化剂,硫酸为辅助活化剂制备木质活性炭,并对不同条件下制备活性炭的工艺及参数进行对比分析,以优化磷酸-硫酸活化法制备木屑活性炭的工艺条件.

## 1 试验材料与方法

### 1.1 原料、试剂、仪器及设备

以林业加工剩余物杨木屑为原料,晾干粉碎;碘、磷酸、硫酸、碘化钾均为分析纯.仪器及设备: SX2-4-10 型马弗炉、JJ2000 型电子天平、722 型可见分光光度计、202 型恒温干燥箱、PHS-25 型酸度计.原料分析结果见表 1.

表 1 原料分析结果  
Tab.1 Analysis result of raw material /%

原料	水分	灰分	挥发分	固定碳	热值/ (J·g <sup>-1</sup> )	纤维素	木质素	半纤维素	元素				
									C	H	N	S	O
杨木屑	6.16	1.35	68.00	24.49	28 197	55.06	16.45	27.72	47.26	6.62	0.18	0.10	44.5

### 1.2 活性炭制备

#### 1.2.1 工艺流程

以林业加工剩余的杨木屑为原料制备活性炭的工艺流程见图 1.

#### 1.2.2 活性炭的制备方法

将预处理好的木屑放入坩埚中,加入一定量的主活化剂磷酸和辅助活化剂浓硫酸并不断搅拌,浸渍 24 h 后连同坩埚一同送入马弗炉中炭化、活化,反应结束后将炭化、活化后的活性炭取出冷却至室温,用盐酸将冷却后的活性炭洗涤至中性(pH 为 7),然后用蒸馏水过滤,滤液回收,过滤物烘干后充分研磨过筛至 200 目后装入自封袋中待用.

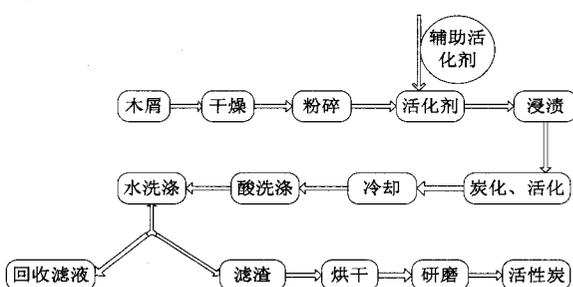


图 1 活性炭制备工艺流程

Fig.1 Preparation process flow of activated carbon

#### 1.2.3 产品分析及检测方法

根据 GB/T 12496. 10—1999《木质活性炭试验方法:亚甲基蓝吸附值的测定》测定木屑活性炭的亚甲基蓝吸附值,碘吸附值根据 GB/T 12496. 8—1999《木质活性炭试验方法:碘吸附值的测定》测定.

### 1.3 试验方案设计

根据单因素试验结果,选择活化浓度(A)、浸渍比(B)、活化时间(C)、活化温度(D)4 因素 3 水平进行 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) 正交试验设计.

表 2 正交试验因素水平  
Tab.2 Factor levels of orthogonal experiment

水平	因素			
	A:活化浓度/%	B:浸渍比	C:活化时间 t/min	D:活化温度 θ/℃
1	40	1 : 1.5	60	500
2	50	1 : 2.0	90	550
3	60	1 : 2.5	120	600

## 2 结果与分析

### 2.1 单因素试验结果

#### 2.1.1 浸渍比对活化效果的影响

分别选择 1:1.5, 1:2.0, 1:2.5 分析浸渍比对活化效果的影响, 结果见图 2、图 3。由图 2、图 3 可以看出: 亚甲基蓝的吸附值和碘吸附值随着浸渍比的升高而增大, 但是如果浸渍比增加得太大, 将使活性炭的强度降低, 所以浸渍比选择 1:2.5 最合适。

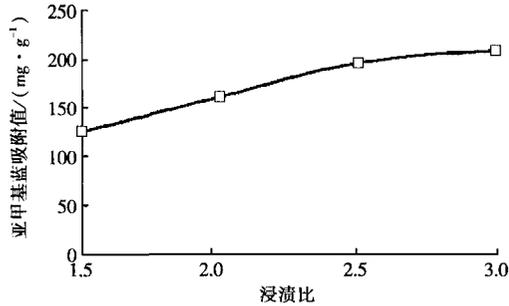


图 2 不同浸渍比对亚甲基蓝吸附值的影响

Fig. 2 Effect of different impregnation ratios on methylene blue adsorption value

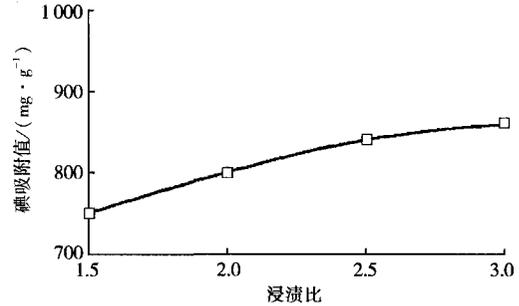


图 3 不同浸渍比对碘吸附值的影响

Fig. 3 Effect of different impregnation ratios on iodine adsorption value

#### 2.1.2 浸渍浓度对活化效果的影响

由图 4、5 可以看出: 活化效果随着浸渍浓度的增大而增大, 但若浓度过高, 在相同浸渍比的情况下, 溶剂将过少, 不利于原料的充分浸渍, 也将对活化效果产生不利影响, 故浓度 60% 为最佳。

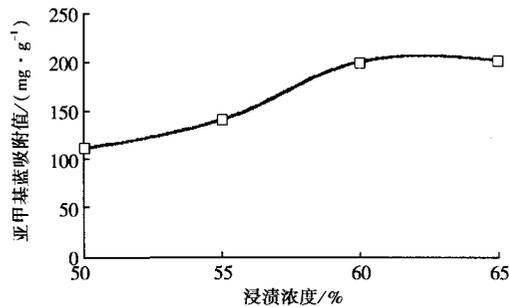


图 4 不同浸渍浓度对亚甲基蓝吸附值的影响

Fig. 4 Effect of different impregnation concentrations on methylene blue adsorption value

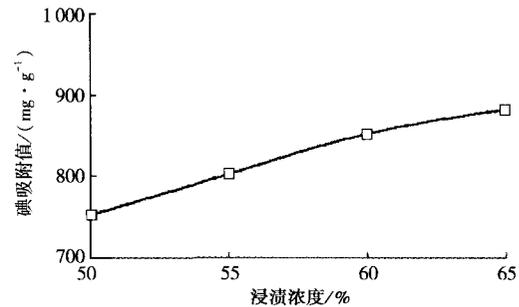


图 5 不同浸渍浓度对碘吸附值的影响

Fig. 5 Effect of different impregnation concentrations on iodine adsorption value

#### 2.1.3 活化温度对活化效果的影响

由图 6、图 7 可以看出: 亚甲基蓝和碘的吸附值随活化温度的升高而增大, 反应速率不断加大, 同时活化越来越剧烈, 活性炭的比表面积增大。但活性炭的微孔构造会因为温度太高而破损, 从而降低了比表面积, 导致吸附值也下降, 所以活化温度选择 550 °C 最为合适。

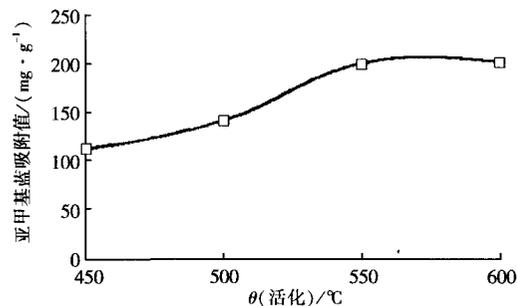


图 6 不同活化温度对亚甲基蓝吸附值的影响

Fig. 6 Effect of different activation temperatures on methylene blue adsorption value

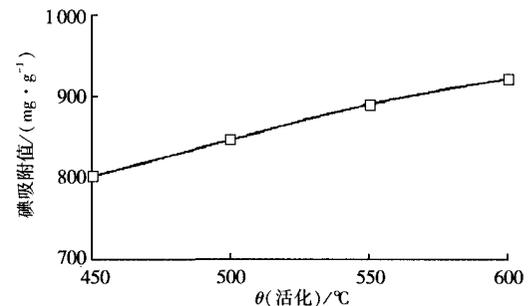


图 7 不同活化温度对碘吸附值的影响

Fig. 7 Effect of different activation temperatures on iodine adsorption value

### 2.1.4 活化时间对活化效果的影响

由图8、图9可以看出:亚甲基蓝和碘的吸附值随着活化时间的增大而增加,但当活化时间超过90 min时,活化反应开始消耗晶层上的碳,破坏了部分中孔和微孔,使得其吸附性能变差,所以活化时间为90 min最为合适.

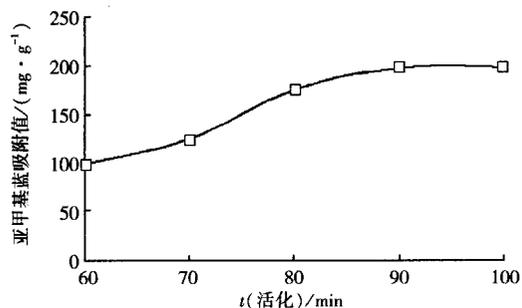


图8 不同活化时间对亚甲基蓝吸附值的影响  
Fig.8 Effect of different activated times on methylene blue adsorption value

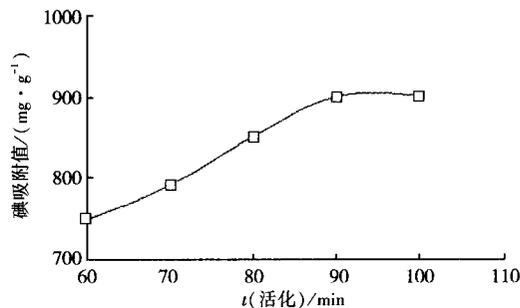


图9 不同活化时间对碘吸附值的影响  
Fig.9 Effect of different activated times on iodine absorption value

## 2.2 正交试验结果

正交试验结果见表3,极差分析结果见表4.

表3 正交试验结果  
Tab.3 Results of orthogonal test

试验序号	A	B	C	D	碘吸附值/(mg·g <sup>-1</sup> )	亚甲基蓝吸附值/(mg·g <sup>-1</sup> )
1	1	1	1	1	750	100
2	1	2	2	2	930	120
3	1	3	3	3	922	110
4	2	1	2	3	901	140
5	2	2	3	1	980	100
6	2	3	1	2	910	110
7	3	1	3	2	890	120
8	3	2	1	3	912	130
9	3	3	2	1	920	100

由表3可以看出:在不同工艺条件下制得的活性炭性能相差较大,在9组试验中,碘吸附值基本上在750 mg/g以上,亚甲基蓝的吸附值在100 mg/g以上;活性炭的最大碘吸附值为980 mg/g,而亚甲基蓝吸附值最大为140 mg/g.由试验结果可以看出:利用磷酸-硫酸活化法所制木屑活性炭适宜用在对亚甲基蓝脱色率要求高的行业.

由极差分析结果可知:最佳工艺条件为浸渍比1:2.5,浸渍浓度60%,活化温度550℃,活化时间90 min.

表4 极差分析结果  
Tab.4 Test range analysis result

指标	A		B		C		D	
	I	M	I	M	I	M	I	M
$\sum_{ij}$	602	33	541	36	572	34	650	30
$\sum_{2j}$	791	35	822	35	751	36	730	35
$\sum_{3j}$	722	35	752	32	792	33	735	38
$R_j$	189	2	281	4	220	3	85	8

注:  $\sum_{ij}$  为第j列因素第i水平的效应之和;  $R_j$  为极差; I为碘吸附值; M为亚甲基蓝吸附值.

### 3 结 论

本文以磷酸为主活化剂,硫酸辅助活化制备木屑活性炭的最佳工艺条件为浸渍浓度 60%,浸渍比 1:2.5,活化时间 90 min,活化温度 550 ℃,亚甲基蓝吸附值和碘吸附值分别为 135.00,831.25 mg/g.从木屑活性炭碘吸附值、亚甲基蓝吸附值的直观分析结果可以看出:活化时间、浸渍比对木屑活性炭的碘吸附值影响最大,其次是浸渍浓度和活化温度;对活性炭亚甲基蓝吸附值影响最大的是活化温度,其次是浸渍比和活化时间,影响最小的是浸渍浓度.因此,以木屑为原料制备活性炭的方法是可行的,对亚甲基蓝脱色力的控制主要通过调整活化温度和浸渍比来实现,而对碘吸附值的控制则通过调整浸渍比、活化时间和活化温度 3 个因素实现.

#### 参考文献:

- [1] 张小康,蒋豫,赵军,等.活性炭的表面改性技术及其应用研究进展[J].污染防治技术,2012,25(1):1-4.
- [2] Motoyuki Suzuki. 活性炭纤维—基础和应用[J].郑经堂,译.新型碳材料,1994(2):24-32.
- [3] 蒋剑春,王志高,邓先伦,等.丁烷吸附用颗粒活性炭的制备研究[J].林产化学与工业,2005,25(3):5-8.
- [4] 王志高,蒋剑春,邓先伦,等.脱色用木质颗粒活性炭的制备研究[J].林产化学与工业,2005,25(2):39-42.
- [5] 林英,吕淑霞,代义.酒精木糖提取液活性炭脱色工艺的研究[J].食品科技,2008(7):116-119.
- [6] 郭瑞霞,李宝华.活性炭在水处理应用中的研究进展[J].炭素技术,2006,25(1):20-24.
- [7] 张引枝,郑经堂,王茂章.多孔炭材料在催化领域中的应用[J].石油化工,1996,25(6):438-447.
- [8] 章健,马磊,卢春山,等.竹制活性炭作为催化剂载体的研究[J].工业催化,2008,16(3):67-70.
- [9] 吴明铂.化学活化法制备活性炭的研究进展[J].炭素技术,1999(4):19-23.
- [10] Rodriguez-Reinoso F, Molina-Sabio M, Gonzalez M T. The use of steam and CO<sub>2</sub> as activating agents in the preparation of activated carbons[J]. Carbon,1995,33(1):15-23.
- [11] 魏娜,赵乃勤,贾威.活性炭的制备及应用新进展[J].材料科学与工程学报,2003,21(5):777-780.
- [12] Ahmadpour A, Do D D. The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation[J]. Carbon,1997,35(12):1723-1732.
- [13] Ahmadpour A, Do D D. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation[J]. Carbon,1996,34(4):471-479.
- [14] Lozano-Castello D, Lillo-Rodenas M A, Cazorla-Amoros D, et al. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite I: Activation by KOH[J]. Carbon,2001,39(5):741-749.
- [15] Laine J, Calafat A. Preparation and characterization of activated carbons from coconut shell impregnated with phosphoric acid[J]. Carbon,1989,27(2):191-195.
- [16] 王新征.活性炭材料的制备与研究[D].天津:河北工业大学,2003.
- [17] 崔静,赵乃勤,李家俊.活性炭制备及不同品种活性炭的研究进展[J].炭素技术,2005,24(1):26-30.
- [18] 张会平,叶李艺,杨立春.磷酸活化法制备木质活性炭研究[J].林产化学与工业,2004,24(4):49-52.

【责任编辑:郭 伟】