

利用木屑制备油气回收和液相脱色颗粒活性炭的研究

蒋应梯, 潘 忻, 庄晓伟*

(浙江省林业科学研究院 浙江省森林资源生物与化学利用重点实验室, 浙江 杭州, 310023)

摘要: 以木屑为原料用不同浓度的磷酸溶液做活化剂制备吸附汽油蒸汽的载体颗粒活性炭和液相脱色用颗粒活性炭。采用正交试验研究了磷酸浓度、磷酸与木屑的重量比、活化温度、活化时间等因素对活性炭吸附性能的影响。结果表明, 最佳的工艺条件为: 磷酸浓度 85%, 磷酸与木屑的质量比 1.9:1, 活化温度 430℃, 活化时间 90min。在最佳工艺条件制得活性炭试样的丁烷工作容量为 12.50 g•100 mL⁻¹, 亚甲基蓝吸附值为 255 mg•g⁻¹, 活性炭试样的 BET 比表面积和孔容积分别为 2 024.15 m²•g⁻¹ 和 1.654 3 cm³•g⁻¹。

关键词: 木屑; 颗粒活性炭; 磷酸活化法; 油气回收; 液相脱色

中图分类号: S785

文献标识码: A

Technology for Preparation of Granular Activated Carbon for Gasoline Vapor Recovery and Liquid Decolorization from Wood Sawdust

JIANG Ying-ti, PAN Xin, ZHUANG Xiao-wei*

(Zhejiang Forestry Academy, Zhejiang Provincial Key Laboratory for Biochemical Utilization of Forest Resources, Hangzhou 310023, China)

Abstract: Preparation of granular activated carbon for gasoline vapor recovery and liquid decolorization from wood sawdust was conducted by phosphoric acid activation method. Orthogonal experiments were carried out on different effect of phosphoric acid concentration, weight ratio of phosphoric acid and sawdust, activating temperature on properties of activated carbon. The results showed that the optimal technology was as follows, concentration of phosphoric acid of 85%, weight ratio of phosphoric acid and sawdust of 1.9:1, activation temperature at 430℃, and activation time of 90 minutes. Under the optimal process, prepared activated carbon had butane working capacity of 12.50 g•100 mL⁻¹, methylene blue adsorption of 255 mg•g⁻¹, BET surface area and pore volume of 2 024.15 m²•g⁻¹ and 1.654 3 cm³•g⁻¹ respectively.

Key words: wood sawdust; granular activated carbon; phosphoric acid activation method; vapor recovery; liquid decolorization

吸附回收汽油蒸汽的活性炭有两种, 一种是硬质果核壳用磷酸活化法制备的不定形颗粒活性炭, 另一种是竹木屑用磷酸活化法制得的柱状或球形颗粒活性炭, 后者基本依赖进口^[1]。现在的汽车基本上都安装了吸附回收挥发汽油蒸汽的炭罐, 在炭罐中装有能吸附汽油蒸汽的颗粒活性炭, 用来回收发动机处于怠速时或熄火状态的挥发汽油蒸汽, 在汽车行驶时发动机吸入空气使被吸附的油气带入气缸中燃烧。随着汽车工业的发展, 用于汽车炭罐的活性炭需求量将增加; 另一方面, 油罐车在加油站卸油和加油机对汽车加油的过程易产生汽油的挥发, 我国已逐步对加油站的卸油和加油系统安装回收装置来回收因挥发产生的汽油蒸汽以防止油品损耗和保护大气环境, 该回收装置中装有能吸附并解吸汽油蒸汽的颗粒活性炭, 它发挥着储能载体的作用, 其用量越来越大。目前, 我国的这种活性炭主要依赖从美国等国家进口^[2], 有必要自主开发回收汽油蒸汽的颗粒活性炭。

目前, 我国用于液相脱色的活性炭主要是以竹木屑为原料用磷酸活化法生产的粉状活性炭。近年来也有木

收稿日期: 2016-04-07; 修回日期: 2016-06-25

基金项目: 浙江省科技厅公益技术研究项目 2013C32105

作者简介: 蒋应梯(1962-), 男, 浙江文成人, 副研究员, 从事林化产品和工艺开发研究; *通讯作者。

屑用浓磷酸活化法制备颗粒活性炭的研究报导^[3], 但未见木屑用低浓度磷酸活化制备颗粒活性炭的研究报导。浙江是木材加工大省, 木材加工产业较发达, 在木材加工过程中会产生数量可观的木屑等副产物, 目前, 木屑主要用于制取粉状活性炭或制成木粉用于生产木塑材料等。由于粉状活性炭在使用时易产生粉尘, 而且在液相脱色后需要过滤分离, 其过滤速度较慢, 并且粉状活性炭在使用后的再生较麻烦, 在液相脱色领域, 用户更乐意用颗粒活性炭。目前市场上已有的适合液相脱色的颗粒活性炭主要有两种: 一种是利用颗粒竹原料磷酸法制备的颗粒活性炭^[4], 但是生产这种活性炭颗粒竹原料制备麻烦; 另一种是以硬质果核壳为原料用磷酸活化法制备的中孔型不定形颗粒活性炭, 这种果壳原料资源有限。本研究以木屑为原料用不同浓度的磷酸溶液做活化剂制备吸附汽油蒸汽的载体颗粒活性炭和液相脱色用颗粒活性炭, 现将结果报道如下。

1 材料与方法

1.1 试验材料与设备

木屑: 产自杭州某木材加工厂的杉木屑, 采用筛分法筛取 10~100 目区间的木屑颗粒, 含水率 12.10%。磷酸: 浓度为 85% 工业磷酸, 35 kg 桶装, 山东潍坊市晨阳化工有限公司生产; 分析试剂: 亚甲基蓝, 中国医药(集团)上海化学试剂公司生产; 正丁烷, 广东佛山科的气体化工有限公司生产。

炭活化设备: 4 KW 的马弗炉, 型号 SX-4-10, 上海博迅实业有限公司医疗设备厂生产。塑化设备: 恒温数显鼓风干燥箱, 型号 GZX-9240, 上海博迅实业有限公司医疗设备厂生产。捏合搅拌设备: 电动搅肉机, 型号 SZ-12A, 广州旭众食品机械有限公司生产。成型设备: 自制液压千斤顶孔模成型机, 其中的液压千斤顶起重 5 t, 上海沪南千斤顶有限公司生产; 模具孔径 2 mm。

分析设备: 比表面与孔径分布测定仪, 型号 ASAP2020, 美国麦克仪器公司生产。

1.2 试验方法

1.2.1 颗粒活性炭制备

制备原理。利用木屑的纤维素在磷酸的作用下低温热解产生焦油而具有自身粘结成型的特性, 在成型模具中压制成柱状物料, 然后在一定的温度下进行干燥硬化并敲碎成适当长度的柱状炭条, 在炭条中磷酸作用下经高温活化, 并用水浸洗活化料中含磷化合物, 使其转化成磷酸回用, 再经烘干制得颗粒活性炭。

塑化工艺。调节木屑含水率至 $30\% \pm 2\%$, 然后将木屑与浓度为 65%~85% 磷酸溶液按适当的重量比混合搅拌均匀, 并静置过夜使磷酸充分渗透到木纤维组织中, 置于烘箱中在适当温度下进行塑化处理, 每隔 1 h 搅拌 1 次, 使木屑在磷酸作用下低温热解产生焦油而具有自身粘结性, 以木屑磷酸混合料呈疏松状态且用手抓捏稍有粘性的原则来确定塑化温度和塑化时间。塑化温度较低时, 热解产生焦油的速度较慢, 需要的塑化时间就较长; 反之, 塑化温度较高时, 塑化速度较快, 所需的塑化时间就较短, 塑化温度过高或塑化时间过长, 易造成物料塑化过头而部分炭化, 物料的粘结性变差, 制得的颗粒料强度变差。塑化温度和塑化时间需要相互配合, 确定合适的塑化温度和塑化时间是关键, 多次的预试验说明, 适宜的塑化条件为: 塑化温度 100~110℃, 塑化时间 3~4 h。

成型干燥工艺。将塑化后的木屑磷酸混合料放入电动搅肉机中挤出捏合多次, 提高物料中焦油的分散度和柔韧性且有利于挤出成型, 然后将其放入成型模具中, 用自制液压千斤顶孔模成型机通过直径 2 mm 的孔板, 制成直径 2 mm 的炭条, 再将成型的炭条置于恒温干燥箱中, 200℃ 干燥硬化, 然后将硬化后的炭条经柔捏成适当长度的柱状颗粒料。

炭活化。将成型颗粒均匀分布于 1 000 mL 的瓷圆皿中, 置于马弗炉中炭化和活化, 炭化温度及炭化时间均定为 300℃ 及 1h, 活化工艺按照试验设计要求确定, 再将活化料经稍冷却后倒入水中浸洗, 直到 pH 值大于 5, 然后将湿炭放到恒温烘箱中烘干制得活性炭样品。

1.2.2 正交试验设计

采用 $L_9(3^4)$ 的正交表安排 4 因素 3 水平的 9 个试验, 具体试验因素和水平如表 1 所示。考察磷酸浓度、

磷酸与木屑的重量比、活化温度、活化时间
对活性炭性能的影响。

1.3 分析方法

亚甲基蓝吸附值，按 GB/T 12496.10 -
1999 要求进行测定^[5]；丁烷工作容量，按
GB/T 20449 - 2006 要求进行测定^[6]；比表面积和孔容积及孔径分布结构，采用麦克 ASAP2020 仪器进行分析。

表 1 L₉ (3⁴) 正交试验的因素水平表
Table 1 Factors and levels for orthogonal test

水平	磷酸浓度/%	磷酸与木屑重量比	活化温度/℃	活化时间/min
1	65	1.6	430	60
2	75	1.9	480	90
3	85	2.2	530	120

2 结果与讨论

分析了磷酸浓度、磷酸与木屑的重量比、活化温度、活化时间 4 个因素对木屑制备颗粒活性炭的亚甲基蓝吸
附值和丁烷工作容量的影响，每一因素水平的指标平均值和极差如表 2 所示。

表 2 正交试验方案及结果
Table 2 Results of orthogonal tests

试验号	磷酸浓度/%	磷酸与木屑重量比	活化温度/℃	活化时间/min	亚甲基蓝吸附值/(mg•g ⁻¹)	丁烷工作容量/ (g•100mL ⁻¹)
1	65	1.6	430	60	195	9.25
2	75	1.6	480	90	210	10.18
3	85	1.6	530	120	233	11.56
4	65	1.9	480	120	240	10.33
5	75	1.9	530	60	240	10.75
6	85	1.9	430	90	255	12.50
7	65	2.2	530	90	225	10.13
8	75	2.2	430	120	233	10.78
9	85	2.2	480	60	248	11.76
K ₁	220	213	228	228		
K ₂	228	245	233	230		
K ₃	245	235	233	235		
R _k	25	32	5	7		
P ₁	9.90	10.33	10.84	10.59		
P ₂	10.57	11.19	10.76	10.94		
P ₃	11.94	10.89	10.81	10.89		
R _p	2.04	0.86	0.08	0.35		

注：表 2 中 K₁、K₂、K₃ 分别为因素在水平 1、水平 2、水平 3 时亚甲基蓝吸附力的平均值；R_k 为 K₁、K₂、K₃ 的最大极差；P₁、P₂、P₃ 分别为因素在水平 1、水平 2、水平 3 时丁烷工作容量的平均值；R_p 为 P₁、P₂、P₃ 的最大极差。

2.1 对亚甲基蓝吸附值的影响因素

从表 2 中极差 R_k 可以看出，磷酸与木屑的重量比对亚甲基蓝吸附值的影响最大，为 32，亚甲基蓝吸附值随磷酸与木屑的重量比增大呈先提高后降低趋势，其中比值为 1.9 时活性炭的亚甲基蓝吸附值最高；其次为磷酸浓度，极差 R_k 为 25，亚甲基蓝吸附值随磷酸浓度的提高而增大，磷酸浓度为 85% 时活性炭的亚甲基蓝吸附值最高。而活化温度和活化时间对活性炭亚甲基蓝吸附值的影响相对较小，极差 R_k < 10；在较低温度时亚甲基蓝吸附值随活化温度的升高而增大，但到一定温度后再提高活化温度对提高亚甲基蓝吸附值的作用不大；亚甲基蓝吸附值随活化时间的延长而增大。从极差 R_k 对比结果来看，磷酸与木屑的重量比为 1.9、磷酸浓度为 85% 时，活性炭亚甲基蓝吸附值较佳。结合表 2 的直观数据，9 种活性炭样品的亚甲基蓝吸附值位于 195~255 mg•g⁻¹ 区间，65%~85% 的磷酸浓度均可制得适合液相脱色的颗粒活性炭，其中试验号 6（磷酸浓度 85%，磷酸与木屑的重量比 1.9，活化温度 430℃，活化时间 90 min）和试验号 9（磷酸浓度 85%，磷酸与木屑的重量比 2.2，活化温度 480℃，活化时间 60 min）的活性炭样品亚甲基蓝吸附值较佳，分别为 255 mg•g⁻¹ 和 248 mg•g⁻¹。因此，从亚甲基蓝吸附值角度来看，试验号 6 制备的活性炭最佳。

2.2 对丁烷工作容量的影响因素

从表 2 中的极差 R_p 可以看出，磷酸浓度对试样丁烷工作容量的影响远大于另外 3 个因素，为 2.04，制得试样的丁烷工作容量随着磷酸浓度的提高而增大，磷酸浓度为 85% 时活性炭的丁烷工作容最高，均值为 11.94 g•100 mL⁻¹；磷酸与木屑的重量比次之，极差 R_p 为 0.86，在磷酸与木屑的重量比较小小时，丁烷工作容量随其比值的

增大而提高,但其比值达到一定值后若再增加,则丁烷工作容量反而会有所降低,其中磷酸与木屑的重量比为 1.9 时丁烷工作容量最大,均值为 $11.19 \text{ g} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$ 。活化温度和活化时间对活性炭丁烷工作容量的影响相对较小,极差 $R_p \leq 0.35$,丁烷工作容量随活化时间的延长而增大,活化温度对丁烷工作容量基本没有影响。从极差 R_p 对比结果来看,磷酸浓度为 85%、磷酸与木屑的重量比为 1.9 时,活性炭丁烷工作容量较佳。

结合表 2 的直观数据可知,85%的浓磷酸制得试样的丁烷工作容量 $\geq 11.56 \text{ g} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$,明显大于 65%~75% 磷酸溶液制得活性炭试样,说明制备吸附汽油蒸汽的颗粒活性炭时宜用 85%的浓磷酸做活化剂,其中试验号 6 (磷酸浓度 85%,磷酸与木屑的重量比 1.9,活化温度 430°C ,活化时间 90min。)、试验号 9 (磷酸浓度 85%、磷酸与木屑的重量比 2.2、活化温度 480°C 、活化时间 60 min)、试验号 3 (磷酸浓度 85%、磷酸与木屑的重量比 1.6、活化温度 530°C 、活化时间 120 min) 的活性炭样品丁烷工作容量较佳,分别为 12.50、11.76 和 $11.56 \text{ g} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$ 。考虑到生产成本和吸附汽油蒸汽的颗粒活性炭对丁烷工作容量的要求,试验号 6 制备的活性炭最佳。

2.3 孔隙结构特征

根据上述分析并综合考虑生产成本和生产效率,油气回收和液相脱色颗粒活性炭的最优活化工艺为磷酸浓度 85%、磷酸与木屑的重量比 1.9、活化温度 430°C 、活化时间 90 min,即 6 号样品,制备的活性炭亚甲基蓝吸附值 $255 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,丁烷工作容量为 $12.50 \text{ g} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$ 。

为了解试样的孔隙结构特征,对亚甲基蓝吸附值和丁烷工作容量最佳的 6 号样品进行比表面积及孔容积与孔径分布的测定。比表面积为 $2024.15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,可吸附孔容积为 $1.6543 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,可吸附平均孔径为 3.26 nm。6 号样品的孔径分布曲线如图 1 所示。从图 1 中可以看出,在平均孔径 2.06 nm, 3.86 nm, 7.67 nm 及 18.05 nm 处有 4 个峰值,孔径大于 20 nm 的孔容积所占比例较小,说明该活性炭孔隙的孔径分布较窄,可吸附的被吸附物分子大小范围较窄,适合用于吸附分子大小差别较小的汽油蒸汽吸附回收。

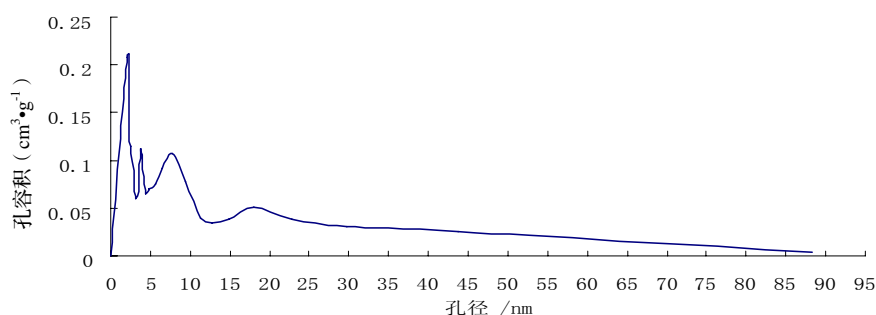


图 1 6 号炭样的孔径分布曲线图
Figure 1 The pore size distribution of sample No.6

4 结 论

分析本试验制得活性炭试样的亚甲基蓝吸附值和丁烷工作容量数据,初步得出以下结论。

(1) 木屑与不同浓度的磷酸混合,经磷酸的催化作用均能在较低温度下塑化发生脱水、热解而自身产生焦油作粘结剂,用适当的模具挤压成型制成柱状料,并在一定温度下干燥硬化成柱状颗粒,再经炭化和活化制成适合吸附汽油蒸汽或液相脱色的颗粒活性炭。

(2) 木屑与浓度 85%的工业浓磷酸混合制得的颗粒活性炭,亚甲基蓝吸附力和丁烷工作容量均较高,可适合于吸附汽油蒸汽和液相脱色;

(3) 木屑与浓度为 65%~85%的磷酸溶液混合制得的颗粒活性炭,其亚甲基蓝吸附力均较高,可用于液相脱色,但用 65%~75%的磷酸溶液作活化剂时制得活性炭的丁烷工作容量较小,因此,在制备汽油蒸汽吸附用活性炭时宜用 85%的工业浓磷酸与木屑混合。

(4) 木屑制备吸附汽油蒸汽和液相脱色的颗粒活性炭的最佳工艺条件为:磷酸浓度 85%,磷酸与木屑的重量比 1.9,活化温度 430°C ,活化时间 90 min。

(5) 利用木屑制备的颗粒活性炭, 具有比表面积较大, 孔隙的孔径分布较窄, 可吸附的被吸附物分子大小范围较窄, 适合用于吸附分子大小差别较小的汽油蒸汽吸附回收。

参考文献:

- [1] 朱光真, 邓先伦, 刘晓敏, 等. 杉木屑制备高丁烷工作容量颗粒活性炭[J]. 林产化学与工业, 2011, 21(3): 17-22.
- [2] ZHU G Z, DENG X L, LIU X M. High-valued Utilization of China Fir Sawdust Extracted Essential Oil: Preparation of Granular Activated Carbons for n-Butane Adsorption[J]. 农业科学与技术: 英文版, 2011, 12(2): 179-182.
- [3] 谢新苹, 孟中磊, 蒋剑春, 等. 磷酸活化桉木屑制备活性炭的影响因素及表征[J]. 东北林业大学学报, 2013, 41(4): 116-119.
- [4] 林冠烽, 蒋剑春, 吴开金, 等. 醋酸乙烯载体竹活性炭的磷酸法制备与性能表征[J]. 新型炭材料, 2013, 28(6): 461-466.
- [5] 戴伟娣, 朱水兰. 木质活性炭试验方法-亚甲基蓝吸附值的测定[M]. 中华人民共和国国家标准 GB/T 12496.10-1999.
- [6] 刘军利, 施荫锐, 杨德琴. 活性炭丁烷工作容量测试方法[M]. 中华人民共和国国家标准 GB/T 20449-2000.
- [7] 陆永玉, 周建斌, 王静叶, 等. 磷酸法制备木质煤基成型活性炭的工艺条件研究[J]. 科学技术与工程, 2014, 14(12): 257-260.
- [8] 李大伟, 田原宇, 乔英云, 等. 用载磷酸木屑使粉状活性炭无损比表面成型及成型体表征[J]. 功能材料, 2014, 45(16): 16116-16119.
- [9] 罗兴, 李涛, 王丹, 等. 以木屑为原料制备低灰分活性炭及活化剂回收[J]. 环境科技, 2013, 26(6): 26-29.
- [10] 李马胜, 刘石彩, 简相坤, 等. 硼酸催化制备木屑活性炭工艺及孔结构特征[J]. 林业科技开发, 2012, 26(2): 89-91.
- [11] 贺德留, 钱肚江, 金钰. 木屑含水率对磷酸法木质活性炭吸附能力的影响[J]. 河南林业科技, 2012, 32(4): 13-14, 25.