

吸附热在竹炭吸附性能快速评测中的应用

潘 忻¹, 庄晓伟¹, 陈顺伟²

(1. 浙江林业科学研究院, 浙江省森林资源与生物质化学利用重点实验室, 浙江 杭州 310023

2. 浙江省航空护林管理站, 浙江 杭州 310000)

摘要: 通过竹炭与 11 种化学试剂的吸附热效应比较实验, 发现 11 种化学试剂中吸附热效应最强的 5 种试剂顺序为 2,2,4-三甲基正戊烷 > 乙二醇丁二醚 > 乙醇 > 甲醇/异丙醇。结合试剂安全性和性价比筛选出较佳的竹炭评测试剂甲醇和乙醇。通过进一步不同吸附性能竹炭样品对测试体系的影响研究发现, 乙醇为供筛选试剂中最优, 竹炭样品吸附性能与竹炭在乙醇中吸附热温度值间多项式回归方程为: $Y = -5 \times 10^{-6}X^2 + 0.0152X + 26.672$, $R^2 = 0.9947$ 。环境温度与竹炭在乙醇吸附热间的线性回归方程为: $Y = 0.7089X + 15.408$, $R^2 = 0.9892$ 。研究结果表明在对竹炭吸附性能保证一定精确测定的前提下, 可通过竹炭样品在乙醇中吸附热温度值来快速评测竹炭吸附性能。

关键词: 竹炭; 吸附热; 吸附性能; 快速评测; 相关系数

中图分类号: O657.99 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3776 (2018) 02-0069-04

Application of Adsorption Heat in Rapid Evaluation of Adsorption Properties of Bamboo Charcoal

PAN Xin¹, ZHUANG Xiao-wei¹, CHEN Shun-wei²

(1. Zhejiang Academy of Forestry, Zhejiang Provincial Key Laboratory of Biological and Chemical Utilization of Forest Resources, Hangzhou 310023, China; 2. Zhejiang Aeronautical forest protection management station, Hangzhou 310023, China)

Abstract: Adsorption heat of bamboo charcoal was measured with 11 reagents. The result showed that the five top reagents were 2,2,4-trimethyl pentane, ethylene glycol dibutyl ether, ethanol, methanol, isopropyl alcohol. Comparison on safety and cost, methanol and ethanol were selected for bamboo charcoal adsorption properties. The experiment demonstrated that ethanol was the best. Polynomial regression equation of bamboo charcoal adsorption property and adsorption heat values was $Y = -5 \times 10^{-6}X^2 + 0.0152X + 26.672$, with correlation coefficient of 0.9947. The equation of linear equation on environment temperature and adsorption heat of bamboo charcoal treated with ethanol was $Y = 0.7089X + 15.408$, with correlation coefficient of 0.9892. The experiment concluded that the adsorption of bamboo charcoal could be rapidly evaluated by the adsorption heat of bamboo charcoal treated by ethanol.

Key words: bamboo charcoal; adsorption heat; adsorption properties; rapid evaluation

竹炭是竹材高温热解的固体产物, 具有很强的吸附能力, 是一种理想的环境保护材料^[1]。因此竹炭吸附性能高低直接决定了竹炭质量的优劣^[2]。现有材料吸附性能测定方法主要是两大类。一类是利用比表面积吸附仪对

收稿日期: 2017-09-21 ; 修回日期: 2018-02-15

基金项目: 林化产品制造产业团队 (2013TD17); 浙江省重点研发项目 (2015C02034); 浙江省院所专项 (2015F30018)

作者简介: 潘忻, 副研究员, 从事林产化学与天然产物研究工作; E-mail: panxin@sohu.com。通信作者: 陈顺伟, 研究员, 从事林产化工研究工作; E-mail: Chensw1962@sina.com。

竹炭材料吸附性能进行表征^[3],这类方法优点是测量精确,能表征竹炭材料的等温吸附和脱附曲线,并对竹炭材料的孔径分布和总孔容进行描述,缺点是,比表面积吸附仪价格较为昂贵,而且试验中需要液氮对测试石英管进行冷却,同时需对测试材料不间断冲入氮气,一个样本测试时间需 20 h 以上,如加上样本预处理时间,整个测定周期在 1 d 以上,其测试过程费时、费钱、费力。刘春波等利用动态吸附分析装置,将一定量的吸附材料放入动态吸附分析装置中,通过不同的溶剂模拟,对吸附材料的吸附和脱附性能进行检测^[4]。虽然简化了步骤,但过程仍很繁复。另一类为通用化学测定的方法,如国标 GB/T 12496.8-2015^[5]。该方法优点是测定条件简单,测定结果也较为准确,但该法化学试剂配比条件较为繁琐,材料在测试前需粉碎至 71 μm ,且需调整样品用量使校正系数在可调区间内,一个样品测试过程至少需要 0.5 h 以上。潘圻利用显色剂吸附指示来模拟吸附材料吸附性能^[6],但其测定吸附区间较窄,针对不同吸附性能的材料需不同检测区间的显色剂测定。在实际生产应用中对竹炭样品吸附能力大小并不需要十分精准的比表面积和吸附数据。对竹炭的吸附性能进行廉价快速评测,是具有十分重要应用价值的研究。吸附热是指吸附过程产生的热效应。在吸附过程中,气体分子移向固体表面,其分子运动速度会大大降低,因此释放出热量^[7]。本实验利用竹炭材料在液相中吸附热现象,通过吸附热引起测试体系温度变化来对竹炭吸附性能进行快速评测,简化竹炭吸附性能测定方法,为竹炭生产品控和市场管理的监控提供了简单易行的方法。

1 材料和方法

1.1 试验材料

竹炭采购自浙江省富来森中竹科技有限公司,粉碎过 0.9 mm (20 目) 筛,于 125℃ 烘箱中烘至恒重。甲醇、乙醇、乙二醇丁二醚、2,2,4-三甲基正戊烷、正戊烷、环乙酮、乙二醇、丙酮、异丙醇、正己醇均为分析纯,水为蒸馏水。

1.2 装置

SH-X 型多路温度测试仪,深华轩科技有限公司;G&G 分析天平,双杰测试仪器厂。

1.3 试验方法

1.3.1 竹炭吸附热体系筛选 选备水、甲醇、乙醇、乙二醇丁二醚、2,2,4-三甲基正戊烷、正戊烷、环乙酮、乙二醇、丙酮、异丙醇、正己醇 11 种常用化学试剂,作为竹炭样品快速评测的筛选试剂。

1.3.2 竹炭样品吸附热测试方法 称取竹炭样品 1 g,放入内径为 27 mm 的试管中,盖上带有 SH-X 温度传感器的橡胶塞,传感器插入竹炭颗粒内部,但不与试管壁接触。将 SH-X 型多路温度测试仪设定为数据贮存模式,温度测定频率设为 1 次·s⁻¹,分别向试管中加入 10 mL 供试筛选试剂,通过温度测试仪记录的数据记录最高温度值,每个试验处理重复三次取平均值,标记为该竹炭样品与该试剂在该条件下的吸附热温度值。空白对照为不加炭样及试剂的装有温度传感器的空白试管。

1.3.3 吸附性能对竹炭吸附热效应的影响 选用碘吸附值 53.13, 125.6, 251.2, 391.2, 483.0, 531.3, 627.9, 724.5, 879.1, 970.8, 1 062.6, 1 468.32 mg·g⁻¹ 的竹炭样品 12 个,按 1.3.2 方法研究不同吸附性能竹炭与测试试剂的吸附热效应间的相关性。

1.3.4 不同环境温度对竹炭吸附放热的影响 通过调节环境温度到 22.6, 23.4, 25.1, 26.3, 27.1, 28.4, 30.6, 32.5℃,按 1.3.2 方法研究不同环境温度条件下对竹炭吸附热效应的影响。

1.3.5 数据分析 数据采用 SPSS 16.0 软件进行回归分析,图表采用 Excel 软件绘制。

2 结果与分析

2.1 竹炭吸附热体系筛选

竹炭样品在测试液相体系中有不同程度放热现象,且热效应大于在气相中吸附热,因为竹炭中含有丰富的

孔隙结构, 当其进入测试试剂中, 液体分子进入空隙, 将孔隙中空气赶出。由于竹炭孔隙结构多为微孔和中孔, 空隙中溢出的空气在测试液体中形成为微小的气泡而变成空化核, 当这些空化核在溢出过程中被液体分子不断挤压摩擦产生振动并发出声波, 在不断的振动下聚集声场能量, 当能量达到某个阈值时, 空化气泡急剧崩溃闭合从而释放出巨大的能量, 从而产生类似超声波的微射流, 使液气两相碰撞密度陡增。空化气泡在急剧崩溃的瞬间产生局部高温高压。从而使测试液体系温度升高, 当竹炭样品孔隙越为丰富, 测试液体浸入孔隙速度越快, 产生空化气泡崩溃的现象越多, 产生热量相应增加, 测试体系升高的温度越高。

表 1 为 11 种溶剂和空白对照组与碘吸附值为 $483\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 竹炭反应后吸附热温度值。从表 1 可知, 在 11 种溶剂中水与竹炭吸附热效应最弱, 2,2,4-三甲基正戊烷、乙二醇丁二醚吸附热效应最强, 其次为乙醇及异丙醇与甲醇。结合表 1 结果, 以试剂对环境安全性、价格及竹炭吸附热效应为考量因素, 筛选乙醇和甲醇为竹炭吸附性能快速测定进一步研究的试剂。

表 1 不同试剂与竹炭(碘吸附值 $483\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 吸附热温度值			
Table 1 Adsorption heat of bamboo charcoal (iodine adsorption value $483\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) treated by different reagents			
试剂	吸附热温度值/ $^{\circ}\text{C}$	试剂	吸附热温度值/ $^{\circ}\text{C}$
空白	26.0	乙二醇丁二醚	33.6
2,2,4-三甲基正戊烷	33.7	正戊烷	28.5
环乙酮	31.6	乙二醇	29.2
丙酮	30.8	异丙醇	32.5
甲醇	32.5	乙醇	33.2
水	26.6	正己醇	31.6

2.2 吸附性能对竹炭吸附热效应的影响

图 1 为环境温度 25.8°C 条件下, 不同碘吸附性能竹炭样品在甲醇和乙醇为反应试剂下的吸附热图。从图 1 中可知, 不同竹炭样品在乙醇试剂中吸附热都大于在甲醇试剂中的相应值。从曲线还可知竹炭吸附性能越强, 其吸附热就越大, 但与竹炭吸附性能并不是线性关系, 在碘吸附性能小于 $500\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 随着竹炭样品吸附性能增加, 甲醇和乙醇的竹炭吸附热增加曲线较为明显, 当碘吸附性能大于 $500\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 随着竹炭样品吸附性能增加, 其在甲醇和乙醇中吸附热增加较为平缓。

通过多项式回归分析, 得乙醇多项式回归方程:

$$Y = -5\times 10^{-6} X^2 + 0.015\ 2X + 26.672, R^2 = 0.994\ 7$$
 (1)

甲醇多项式回归方程:

$$Y = -5\times 10^{-6} X^2 + 0.015\ 3X + 25.599, R^2 = 0.992\ 7$$
 (2)

式中, Y 值为反应体系吸附热温度值, X 为竹炭样品的碘吸附值。

甲醇与乙醇多项式相关系数均高于 0.99, 表明两方程的曲线与实际拟合度非常高, 其中乙醇反应体系的拟合度高于甲醇。表明作为竹炭样品吸附性能快速测试剂, 乙醇要优于甲醇。

另外从图 1 还可以看出, 在竹炭碘吸附性能低于 $1\ 100\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 竹炭吸附差异度为 $100\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 的样品, 其在乙醇吸附放热体系中的放热温度差异明显, 因此可通过该测试体系对差异度为 $100\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 竹炭样品进行快速区分评测。

2.3 环境温度对竹炭吸附热的影响

表 2 为不同环境温度条件下, 相同竹炭样品在乙醇中吸附热温度值。从表 2 可知, 在不同环境温度条件下, 竹炭样品吸附热造成试剂体系温度升高值, 并不完全相同。实际测试值如表中所示随着环境温度的升高, 竹炭

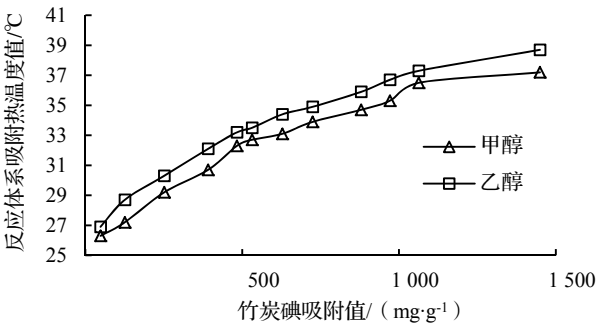


图 1 不同吸附性能竹炭在乙醇和甲醇中吸附热效应图
Figure 1 Adsorption heat of bamboo charcoal treated with ethanol and methanol

样品吸附热造成的乙醇试剂体系温度的升高值越来越小。在环境温度为 22.6℃时,竹炭样品吸附放热造成乙醇试剂体系升高温度 9℃,但在较高的环境温度条件下如 32.5℃,竹炭样品吸附放热造成乙醇试剂体系升高温度 5.9℃。由此可见在较低的环境温度条件下,竹炭样品吸附热导致乙醇试剂体系升高温度值大于其在较高环境温度条件下相对应的值,表明在较高的环境温度条件下竹炭吸附热有所降低。

根据多孔材料的吸附原理,当液体与吸附剂充分接触,系统达到平衡,吸附质的平衡吸附量,与系统的温度和压力以及该组分和其他组分的浓度或分压有关。对于只含一种吸附质的混合物,在一定温度下吸附质的平衡吸附量与其浓度或分压间的函数关系的图线,称为吸附等温线。同一体系的吸附等温线随温度而改变。温度愈高,平衡吸附量愈小。竹炭在吸附质的浓度和压强一定时,温度越高,吸附能力越弱,所以低温对吸附作用有利,因此竹炭在绝对温度越高的条件下,其吸附热温度值与环境温度相差越小。通过线性回归分析得回归方程为:

$$Y = 0.708\ 9X + 15.408, R^2 = 0.989\ 2$$

(3)

式中, Y 值为环境温度, X 吸附热温度值。从相关系数可知,通过相关方程的校正可以在 20~35℃环境温度下,通过乙醇与竹炭样品的吸附热来快速评测竹炭样品的吸附性能。

3 结论

通过多种测试体系筛选,结合安全、性价比选出乙醇和甲醇作为测试剂,通过进一步不同吸附性能竹炭样品在两者测试体系的表现,优选出乙醇作为竹炭快速评测的试剂,竹炭吸附性能与其吸附热温度值的多项式回归方程为: $Y = -5 \times 10^{-6} X^2 + 0.015\ 2X + 26.672, R^2 = 0.994\ 7$ 。进一步分析不同环境温度对乙醇评测体系的影响得出,不同温度条件下乙醇评测体系线性回归方程 $Y = 0.708\ 9X + 15.408, R^2 = 0.989\ 2$ 。以上结论表明在对竹炭吸附性能不需要精确测定的前提下,可通过竹炭样品在乙醇中吸附热温度值来快速评测竹炭吸附性能。吸附热是指吸附过程产生的热效应,因此吸附热大小与吸附材料孔隙率、比表面积、孔径分布有关,与材料材性无关,理论上通过该实验结果可测定除竹炭材料以外其它多孔吸附材料,如硅藻土、矿质碳等,但实际应用效能需进一步实验研究论证,这也为多孔吸附材料的快速检测提供了一种研究思路。

参考文献:

[1] 张齐生. 重视竹材化学,开发竹炭应用技术[J]. 竹子研究汇刊, 2001, 20 (3): 34-36.

[2] 张文标,叶良明,张宏,等. 竹炭生产和应用[J].竹子研究汇刊, 2001, 20 (2): 49-54.

[3] 陈永. 多孔材料制备与表征[M]. 中国科学技术大学出版社, 2010, 79-82.

[4] 刘春波,刘志华,赵伟,等. 材料吸附性能的快速检测方法[P]. 中国, CN201210187470.4. 2012.

[5] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 木质活性炭试验方法 碘吸附值的测定: GB/T 12496.8-2015[S]. 北京:中国标准出版社, 2015.

[6] 潘旸. 一种生物质炭材料吸附性能快速检测方法[P]. 中国, CN201610246847.7. 2016.

[7] 齐丛亮,蒙冕武,刘庆业,等. 甘蔗叶活性炭对碱性嫩黄的吸附热力学和动力学研究[J]. 功能材料, 2015, 46 (2): 2048-2052.