DOI: 10.3969/j.issn.1006 - 4729.2013.01.024

用磷酸活化法制备甘蔗渣活性炭及其吸附性能研究

周 曰[1]，潘卫国[1]，郭瑞堂[1]，常 昊[2]，洪杰南[1]，于月良[1]

(1. 上海电力学院 能源与机械工程学院，上海 200090;
2. 浙江金华广播电视总台 技术中心，浙江 金华 321000)

摘 要: 以甘蔗渣为原料，在不同操作条件下制备得到活性炭，测定了相应的活性炭对亚甲基蓝脱色的吸附值，并研究了亚甲基蓝吸附值与活化剂浓度、活化时间和活化温度之间的关系. 实验结果表明，浸渍剂浓度是用磷酸活化法制备活性炭的最重要的影响因素; 在磷酸浓度为 40 wt%，活化时间为 12 h，活化温度为 500 ℃ 时，甘蔗渣活性炭的吸附能力最高，亚甲基蓝的吸附量达到 294.866 mg/g.

关键词: 活性炭; 甘蔗渣; 亚甲基蓝; 吸附性能
中图分类号: TQ424.1; O647.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006 - 4729(2013)01 - 0097 - 04

Study on the Preparation of Activated Carbon from Bagasse by Phosphoric Acid and its Absorption Ability

ZHOU Yue[1], PAN Weiguo[1], GUO Ruitang[1], CHANG Hao[2], HONG Jienan[1], YU Yueliang[1]
(1. *School of Energy and Mechanical Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai* 200090, *China*;
2. *Technical Centre, Zhejiang Jinhua Broadcasting and TV Station, Jinhua* 321000, *China*)

Abstract: Activated carbon is prepared from the raw materials of bagasse under different operating conditions. The methylene blue adsorption value of different activated carbon is also tested. The relation between methylene blue adsorption value and impregnant, carbonization time and activation temperature is studied and discussed. As can be seen from the results, the impregnant concentration has the most important impact on methylene blue adsorption value. The bagasse activated has its highest methylene blue adsorption value of 294.866 mg/g under the following conditions: phosphoric acid concentration is 40 wt%, and activation time is 12 h, activation temperature is 500 ℃.

Key words: activated carbon; bagasse; methylene blue; adsorption ability

SO_2 是火电厂排放的主要大气污染物之一. 为控制 SO_2 污染，石灰石-石膏湿法烟气脱硫工艺

收稿日期: 2012 - 07 - 09

通讯作者简介: 周曰(1988 -)，女，在读硕士，上海人. 主要研究方向为火电厂大气污染物控制. E-mail: szhouyue@msn.com.

基金项目: 上海市科技攻关重点项目(10DZ1201402); 上海市教育委员会重点学科资助项目(J51304); 上海市教育委员会科研创新项目(10YZ155).

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

在火电厂得到了广泛的应用[1,2]. 但湿法烟气脱硫工艺存在耗水量大、腐蚀、结垢问题突出等不足. 与之相比,活性炭干法烟气脱硫工艺具有耗水量少、无二次污染、脱硫后烟气温度高、硫便于回收等优点[3-5]. 目前,中国生产活性炭的原料主要是煤,但煤价较高,因此随着工业技术的发展,用廉价的生物质原料如木屑、果壳等制备活性炭用于大气污染物的脱除,将会越来越受到人们的重视[6-10].

我国南方产糖区有丰富的甘蔗渣资源,其中除小部分用于造纸和低品纤维板生产外,大部分作为糖厂及民用燃料,有些因处理不当造成污染. 为此,本文选用甘蔗渣为原料制备活性炭,并通过亚甲基蓝吸附值的测定来判断制备条件对活性炭吸附能力的影响.

1 实验方法

将新鲜甘蔗用闸刀切割成 1.0 cm × 1.0 cm 的小块,在温度为 70 ℃的鼓风烘箱中烘至完全干燥. 然后采用不同浓度的磷酸溶液进行浸渍,浸渍时间为 3 ~ 24 h. 在 500 ℃下进行 2 h 活化,所用 N_2 流量为 0.15 L/min. 实验中,所采用的活性炭活化装置如图 1 所示. 活性炭对亚甲基蓝吸附性能的测定根据 GB/T 12496.10—1999 来进行.

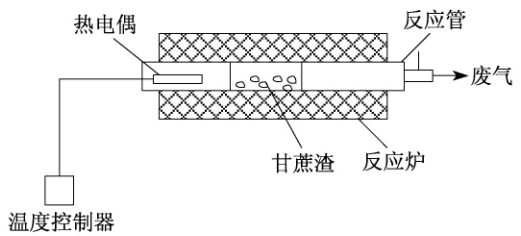


图 1 活性炭活化装置

2 实验结果

2.1 活化剂浓度对吸附能力的影响

活化剂浓度是化学活化法(包括磷酸活化法)制备活性炭工艺过程中最重要的影响因素. 为了了解活化剂浓度对活性炭吸附特性的影响,在不同磷酸浓度条件下,将甘蔗渣活化 12 h,活化温度为 500 ℃,制备成活性炭,然后测定不同活化剂浓度制备所得活性炭的亚甲基蓝吸附值,实验结果如图 2 所示.

由图 2 可知,随着 H_3PO_4 浓度 Q_L 从 10 wt% 增加至 40 wt%,亚甲基蓝吸附值 Z_{at} 也随之增大. 这是因为浸渍抑制了焦油和一些液体(如醋酸和甲醇)组分的形成,防止颗粒缩小和孔结构的破坏. 此外,浸渍剂可以侵入原料颗粒内部,并占据一定体积,通过洗涤除去后,可以得到大量的孔隙结构. 但当 H_3PO_4 浓度增加至 50 wt%,这种效果已不明显,甚至由于过量 H_3PO_4 脱水,形成水蒸气,与碳反应造成碳的烧失及过多微孔转化为中孔或大孔,导致其比表面积下降,从而减弱了活性炭的吸附能力.

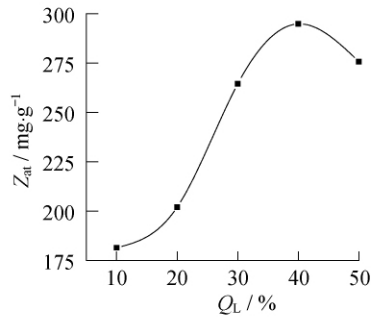


图 2 不同磷酸浓度对亚甲基蓝吸附量的影响

2.2 活化时间对吸附能力的影响

为了测定活化时间对活性炭吸附特性的影响,将 H_3PO_4 浓度固定为 30 wt%,活化温度为 500 ℃,将甘蔗渣活化不同的时间制备木质活性炭,然后测定活性炭亚甲基蓝吸附值 Z_{at},实验结果如图 3 所示.

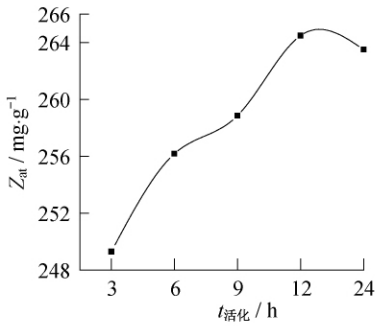


图 3 活化时间对亚甲基蓝吸附量的影响

由图 3 可知,其亚甲基蓝吸附能力随活化时间 $t_{活化}$ 的延长而逐步增加,至 12 h 后达到最大,随后略有下降,然后基本保持不变. 实验结果表明,在活化初期,甘蔗渣活化反应还不完全,达到一定时间后才能完全反应,且活性炭的亚甲基蓝吸附

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

能力达到最高. 随着活化时间的进一步增加,活性炭上的磷酸炭骨架会与氧发生反应,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,使其比表面积降低,亚甲基蓝吸附值有所下降,但下降不明显. 究其原因是实验所选定的活化温度不是很高,在此温度下磷酸炭骨架相对比较稳定.

2.3　活化温度对吸附能力的影响

为了了解活化温度对活性炭吸附性能的影响,保持 H_3PO_4 浓度为 30 %,活化时间为 12 h 不变,在不同的活化温度 $t_{活化}$ 条件下制备木质活性炭,实验结果如图 4 所示.

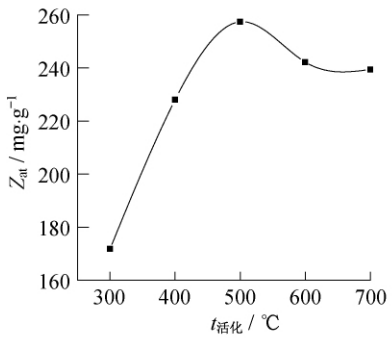


图 4　不同活化温度对亚甲基蓝吸附量的影响

由图 4 可知,活性炭的亚甲基蓝吸附值随着温度的升高而逐步上升,在 500 ℃时达到最大值,随后则随着温度的升高而逐步降低,但是这种下降趋势较慢,幅度较小. 这是因为在不同的温度下,磷酸活化法活化过程中的反应机理不同.

通过热分析法研究磷酸法生产活性炭的热解过程发现[11]: 磷酸药品的添加改变了原木材的热分解历程. 在 220 ℃左右,基本上就完成了活化过程; 在 185 ~ 314 ℃,形成了稳定的凝聚炭结构; 在 314 ~ 596 ℃,在氧的参与下磷酸有选择性地缓慢氧化浸蚀炭体,这是活化作用的主要温度区; 在 596 ℃以后,具有一定抗氧能力的磷酸炭结构逐步分解成气体逸出,炭体失去磷酸的保护而氧化烧失; 在 600 ℃以上,活性炭的得到率较低,而亚甲基蓝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.

因此,综合考虑活性炭得到率及其吸附性能受活化温度的影响规律,在实验范围内,磷酸活化法生产木质活性炭的活化温度应选择在 500 ℃左右为宜.

3　机理分析

傅立叶变换红外光谱分析结果表明,磷酸浸渍制备的甘蔗渣活性炭表面主要存在苯酚、羧酸和羰基等含氧官能团. 在活性炭制备过程中,发生如下反应[11]:

$$[C_nH_xO_y] + H_3PO_4 \rightarrow H_2O\uparrow + P(\text{单质}) + [C_nH_{x+1}O_{y+3}] \quad (1)$$

此外,交联化合物的形成有利于组织和减少焦油及其他液体的形成,抑制颗粒收缩和多孔结构的破坏. 在温度较低的活化过程中,生成的单质磷阻挡在吸附剂的孔口处,阻碍气体进入吸附剂内部孔结构; 温度较高时,磷挥发而不会阻碍气体与吸附剂的接触. 脱水生成的水蒸气与原料中的碳元素发生反应,形成发达的内部孔结构. 其汽化反应如下:

$$H_2O + [C_nH_xO_y] \rightarrow H_2\uparrow + CO\uparrow + [C_{n-1}H_xO_y] \quad (2)$$

但若 H_3PO_4 过量(如浓度为 50wt%),则脱水而形成的水蒸气使甘蔗渣激烈汽化,这一过程会过度烧失 C 元素,并使微孔转化为中孔或大孔,导致其比表面积减小. 上述实验结果表明,浸渍剂浓度是磷酸活化法制备活性炭最重要的影响因素,磷酸浓度选择在 40 wt% 左右,可以得到较高吸附能力的甘蔗渣活性炭. 活化温度和活化时间也很重要,应综合考虑活性炭得到率及其吸附性能受活化温度的影响规律. 磷酸活化法生产甘蔗渣活性炭的活化温度应选择 500 ℃左右,活性炭的活化时间在 12 h 左右.

4　结　论

(1) 随着浸渍剂磷酸浓度的增大,甘蔗渣活性炭对亚甲基蓝的吸附能力逐渐变强; 当磷酸溶液浓度超过 50 wt% 时,由于微孔被破坏,对亚甲基蓝吸附能力反而下降.

(2) 随着活化时间的延长,甘蔗渣活性炭对亚甲基蓝的吸附能力先增后减,浸渍时间为 12 h 时吸附能力最强.

(3) 随着活化温度的升高,甘蔗渣活性炭对亚甲基蓝的吸附能力先增后减,在活化温度为 500 ℃时吸附能力最强.

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

参考文献:

[1] GAO X,GUO R,DING H,*et al*. Dissolution rate of limestone for wet flue gas desulfurization in the presence of sulfite [J]. Journal of Hazardous Materials,2009(2-3):1 059-1 064.

[2] GUO R,PAN W,ZHANG X,*et al*. Dissolution rate of magnesium for wet flue gas desulfurization [J]. Fuel,2011(1):7-10.

[3] 范浩杰,朱敬,刘金生,等. 活性炭纤维脱硫、脱硝的研究进展 [J]. 动力工程,2005,25(5):724-727.

[4] 高翔,刘海蛟,滕斌,等. 循环悬浮式半干法脱硫技术的实验研究 [J]. 动力工程,2006,26(5):720-725.

[5] 马双忱,马宵颖,郭天祥,等. 微波改性活性炭用于烟气脱硫脱硝的实验研究 [J]. 燃料化学学报,2010,38(6):739-744.

[6] SUMATHI S,BHATIA S,LEE K T,*et al*. Absorption isotherm models and properties of SO_2 and NO removal by plam shell activated carbon supported with cerium (Ce/PSAC) [J]. Chemical Engineering Journal,2010(1):194-200.

[7] TAN Z,QIU J,ZENG H,*et al*. Removal of elemental mercury by bamboo charcoal impregnated with H_2O_2 [J]. Fuel,2011(4):1 471-1 475.

[8] ZAHIBI M,AHMADPOU A,ASL A H. Removal of mercury form water by carbonaceous sorbents derived from walnut shell [J]. Journal of Hazardous Materials,2009(1-3):230-236.

[9] SUMATHI S,BHATIA S,LEE K T,*et al*. Selection of best impregnated palm shell activated carbon (PSAC) for simultaneous removal of SO_2 and NO_x [J]. Journal of Hazardous Materials,2010(1-3):1 093-1 096.

[10] 徐丽梅玫,许飘,李彩亭,等. 稻壳活性炭对单质汞吸附性能的实验研究 [J]. 环境工程学报,2010,4(9):2 065-2 068.

[11] 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.

(编辑 胡小萍)

(上接第 82 页)

(3) 采用 Ajax 异步数据交互技术,精细化处理页面数据交互,使用户使用时更流畅;

(4) 运用高级 JS 技术,动态实现对待生成指令的管理,使得指令维护更方便;

(5) 采用 Jquery 插件技术,方便地拖拽电力图及标注元件;

(6) 对于在 Onload 事件中绑定的事件 Dom 对象,采用 Live 监听方式,为动态增加的元件自动绑定事件;

(7) 整体架构采用 MVC,并且把视图文件置于 WEB-INF 下面,以阻断外界直接访问视图的可能性,从而增加了系统的安全性;

(8) 编写系统全局过滤器,让权限配置更加精细,稳定;

(9) 为了解决维护待生成指令频繁性问题,系统首次采用了以相同指令为单位、同一条指令为相同的 Name 作为表单控件的 Name,并在后台通过 GetParameterValues 循环获取所有指令的所有属性的方式,解决了一次性提交不固定数量指令的后台获取问题.

5 结 语

县级调控一体化开票系统的研发与应用,大大简化了日常开票管理工作,提高了工作效率,使调度和监控人员的精力集中于安全生产上;该系统的使用也使故障处理的开票环节得到简化,从而减少了停电时间,提高了供电可靠性.

参考文献:

[1] 王世祯. 电网调度运行技术 [M]. 沈阳:东北大学出版社,1997:25-28.

[2] 国家电网公司. 电网调度安全风险辨识防范手册 [M]. 北京:中国电力出版社,2009:15-21.

[3] 刘竹林. 数据库设计与 Oracle 应用教程 [M]. 北京:北京交通大学出版社,2009:51-57.

[4] 凯定吉. Oracle 数据库技术实验教程 [M]. 成都:西南交通大学出版社,2009:65-69.

[5] 刘竹林. Oracle 数据库开发实用教程 [M]. 北京:中国水利水电出版社,2008:35-37.

(编辑 吴寿林)

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net