

崔纪成,杨 瑛. 棉秆活性炭制备工艺及其碘吸附性能[J]. 江苏农业科学,2017,45(2):245-247.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.02.069

棉秆活性炭制备工艺及其碘吸附性能

崔纪成^{1,2}, 杨 瑛^{1,2}

(1. 塔里木大学机械电气化工程学院,新疆阿拉尔 843300;

2. 新疆维吾尔自治区普通高等学校现代农业工程重点实验室,新疆阿拉尔 843300)

摘要:为了研究棉秆热解制备活性炭的工艺参数,采用直接热解法与 HNO_3 、 NaOH 2 种活化剂活化的方法,制备棉秆基活性炭,并对所制备的活性炭按 GB/T 12496.8—1999《木质活性炭试验方法碘吸附值的测定》的方法测定所制得棉秆基活性炭的吸附性。结果表明,当用低温 250 °C 热解棉秆时有较高的得炭率,得炭率达 40.57%,但此时制得的棉秆基活性炭的吸附性较差;用 HNO_3 作为活化剂时,在 450 °C 的条件下热解 2 h,制得的活性炭有较高的碘吸附性。研究结果为农林废弃物的转化利用提供了新的途径和方法。

关键词:棉秆;活性炭;热解;活化;吸附

中图分类号: TQ424.1⁺9 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2017)02-0245-03

我国是一个农业大国,可获得的农作物秸秆资源丰富。《全国农作物秸秆资源调查与评估报告》显示^[1],我国农作物秸秆可收集资源量为 6.87 亿 t,其中作为饲料利用的资源量为 2.11 亿 t,占可收集资源量的 30.71%;作为燃料利用的资源量(含秸秆新能源化利用)为 1.29 亿 t,占可收集资源量的 18.78%;作为废料利用的资源量为 2.11 亿 t,占可收集资源量的 30.71%;作为食用菌基利用的资源量为 0.150 亿 t,占可收集资源量的 2.18%;作为造纸等工业原料利用的资源量为 0.16 亿 t,占可收集资源量的 2.33%;此外,约有 30% 的农作物秸秆直接在田间焚烧。棉花为重要的经济作物和工业原料,据中国报告大厅网站的统计数据显示^[2],2014 年全国棉花播种面积 421 万 hm^2 。棉花丰收的同时,会产生大量的棉花秸秆,全国每年产生棉花秸秆量约为 2 760 万 t。大部分棉花秸秆被粉碎还田或者就地焚烧,既是对棉秆资源的浪费又污染了环境。因此,利用农业废弃物制备活性炭,原料丰富、价格低廉,不仅有利于减少农业废弃物对环境的污染,还可以增效创收,变废为宝。

国内外已有很多人利用这些农业废弃物,运用各种工艺处理制成生物质活性炭,为农业废弃物的综合利用开辟了一条新的途径。袁文辉等以聚氯乙烯为原料,用水蒸气进行活化,在氮气的保护下制备活性炭,制得比表面积高达 3 191.7 m^2/g 、亚甲基蓝吸附值达 495 mL/g 的高比表面积活性炭^[3]。傅成诚等采用 NaOH 对果壳活性炭进行改性,发现适宜浓度的 NaOH 改性可有效增大其表面官能团的含量,提高对甲醛的吸附量^[4]。陈丛瑾等则以毛竹为原料,采用微波辐射加热氯化锌活化法制备活性炭,其得率为 46.3%,亚甲

基蓝吸附值为 127 mg/g ^[5]。Li 等以椰子壳为原料,采用 60 kW 的微波热解制备椰子壳活性炭,验证了微波制备活性炭工艺的可行性^[6]。Caturla 等以核桃为原料,先后用 ZnCl_2 、 CO_2 进行活化,所得活性炭的比表面积高达 3 000 m^2/g ,堆密度为 0.37 g/cm^3 ^[7]。目前大多数制备生物活性炭的研究主要针对高温区(500~800 °C),而且反应过程持续通氮气等惰性保护气体,既增加了试验的难度,又增加了活性炭的制备成本,而且消耗的能源相对较多,为生物质的发展增加了难度^[8]。本研究以棉秆为材料,选择低温区(250~450 °C)制备棉秆基活性炭,并探究其吸附性,旨在研究廉价的棉秆资源的综合利用方法,探索能耗少、制备工艺简单的棉秆生物质加工工艺,为废弃农业生物质资源的综合利用和活性炭的制备提供参考。

1 材料与方法

1.1 仪器、试剂与材料

试验仪器:万能粉碎机、FA1004 电子天平、电热鼓风干燥箱、JF-2000 型智能马弗炉、HY-4 多用调速振荡器等。

试剂与材料:氢氧化钠、硝酸、盐酸,均为分析纯;碘(GB/T 675—2011《化学试剂 碘》)、碘化钾(GB/T 1272—2007《化学试剂 碘化钾》)、硫代硫酸钠(GB/T 637—2006《化学试剂 五水合硫代硫酸钠(硫代硫酸钠)》)、可溶性淀粉 HG/T 2759—2011《化学试剂 可溶性淀粉》)、重铬酸钾(GB 1259—2007《工作基准试剂 重铬酸钾》),均为分析纯。

1.2 棉秆活性炭的制备

1.2.1 棉秆预处理 棉秆取自新疆阿拉尔农一师十团,去除棉秆上的残留棉桃、枝叶等杂物后清洗干净,置于电热鼓风干燥箱中,于 120 °C 干燥 24 h,将干燥的棉秆用万能粉碎机粉碎,再过 40 目标标准筛,置于干燥容器中备用。

1.2.2 直接热解试验 将预处理过的棉秆分为 9 组,每组 5 g,分别在 250、350、450 °C 条件下热解 1、2、3 h,精确称量,得到热解前后的质量变化。

1.2.3 HNO_3 活化试验 采用正交试验 $L_9(3^4)$,研究不同工艺参数 HNO_3 活化棉秆的得炭率,影响因素及水平见表 1。

收稿日期:2015-11-23

基金项目:国家自然科学基金(编号:51466014)。

作者简介:崔纪成(1990—),男,山东临沂人,硕士研究生,研究方向为生物质资源化利用。E-mail:389610907@qq.com。

通信作者:杨 瑛,博士,副教授,硕士生导师,研究方向为生物质资源化利用。E-mail:591908603@qq.com。

每组试验精确称量预处理过的棉秆 5 g,分别与不同浓度的硝酸充分混合静置 24 h,将静置后的棉秆与 HNO₃ 混合液过滤,用去离子水反复清洗过滤后的棉秆至中性,洗涤后的样品放入 120 ℃ 电热鼓风干燥箱中干燥,将干燥过的样品置于马弗炉中,分别在 250、350、450 ℃ 条件下热解 1、2、3 h,准确记录各组试验数据。

表 1 HNO₃ 活化棉秆得炭率的因素和水平设计

水平	因素		
	热解温度(℃)	热解时间(h)	HNO ₃ 浓度(%)
1	250	1	20
2	350	2	30
3	450	3	40

1.2.4 NaOH 活化试验 采用 L₉(3⁴) 正交试验,研究不同工艺参数下 NaOH 活化棉秆的得炭率,影响因素及水平见表 2。每组试验精确称量 5 g 预处理的棉秆,分别与 0.5、1.0、1.5 倍质量的 NaOH 固体混合,加入足量的去离子水使 NaOH 充分溶解,将 NaOH 和棉秆的混合液静置 24 h,使其充分混合;过滤静置后的混合液,用去离子水反复清洗过滤后的棉秆样品至中性,将洗涤后的样品放入 120 ℃ 电热鼓风干燥箱中干燥,将干燥过的样品置于马弗炉中,分别在 250、350、450 ℃ 条件下热解 1、2、3 h,准确记录各组试验数据。

表 2 NaOH 活化棉秆得炭率的因素和水平

水平	因素		
	热解温度(℃)	热解时间(h)	NaOH 与棉秆质量比
1	250	1	0.5 : 1.0
2	350	2	1.0 : 1.0
3	450	3	1.5 : 1.0

1.2.5 木质活性炭碘的吸附性试验 取 0.5 g 干燥试样,放入 100 mL 碘量瓶中,加入 10 mL 10% 盐酸,使试样湿润,于电炉上加热至沸腾,煮沸 30 s,冷却至室温后,加入 50 mL 0.1 mol/L 碘标准溶液,在振荡器上振荡 15 min,迅速过滤到干燥烧杯中。用移液管吸取 10 mL 滤液,放入 250 mL 碘量瓶中,加入 100 mL 蒸馏水,用 0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液进行滴定,在溶液呈黄色时,加 2 mL 淀粉指示剂,继续滴定使溶液变无色,记录消耗的硫代硫酸钠体积。

1.3 测定方法

1.3.1 产率的测定 对比棉秆制备活性炭前后的质量,计算产率,具体公式:

$$\rho = \frac{m_1}{m_2} \times 100\%。$$
 (1)

式中:ρ 为活性炭得率,%;m₁ 为碳化产物质量,g;m₂ 为原料质量,g。

1.3.2 灰分含量的测定 将试样于 650 ℃ 灰化数小时,用所得灰的质量占原试样质量的比例表示灰分含量,具体公式:

$$X = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100\%。$$
 (2)

式中:X 为灰分含量,%;m₂ 为灰分和坩埚质量,g;m₁ 为坩埚质量,g;m 为试样质量,g。

1.3.3 碘吸附值的测定 碘吸附值的测定参照 GB/T 12496.8—1999《木质活性炭试验方法碘吸附值的测定》,具体公式:

$$A = \frac{5 \times (10c_1 - 1.2c_2V) \times 127}{m} \times D。$$
 (3)

式中:A 为试样的碘吸附值,mg/g;c₁ 为碘标准溶液浓度,mol/L;c₂ 为硫代硫酸钠标准溶液浓度,mol/L;V 为硫代硫酸钠标准溶液消耗的量,mL;m 为试样质量,g;D 为校正系数。

2 结果与分析

2.1 棉秆直接热解的得炭率及碘的吸附性

从图 1、图 2 可以看出,不同热解温度、热解时间对棉秆热解制备活性炭的得率、碘吸附值有较大影响。热解温度为 250 ℃ 时,热解时间对活性炭的产率影响相对较小,热解时间为 60 ~ 120 min,棉秆脱水部分有机质裂解活性炭的产率逐渐提高,进一步热解使部分炭框架结构化并有微小失重,炭得率降低;热解温度高于 350 ℃ 时,因为有部分氧气存在,随着热解时间的延长,棉秆灰分含量逐渐提高,使活性炭产率逐渐降低(图 1)。在 250 ℃ 条件下,碘的吸附值先降低后增加,随着热解的进行,外表面积逐渐减小,使活性炭碘的吸附值降低,反应进行到 120 min 后活性炭的内比表面积逐渐增大,使碘的吸附值增加;在 350 ℃ 条件下,外表面积的减小和内比表面积的增加处于相对平衡的状态,碘的吸附值波动小;在 450 ℃ 条件下,随着反应的持续进行,成形的炭结构受到破坏,使碘的吸附值迅速下降(图 2)。对比试验结果可知,热解温度和时间是影响棉秆基活性炭得炭率和碘吸附性的主要因素。进一步研究两者之间的关系,还需要进一步的试验。

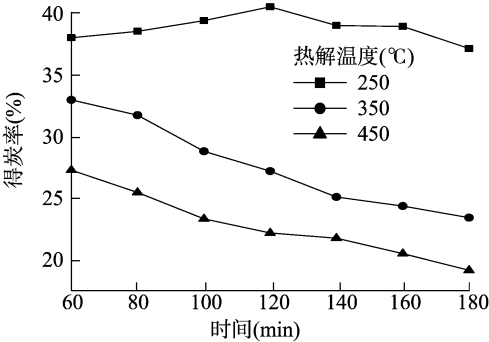


图 1 直接热解试验在不同热解时间的得炭率

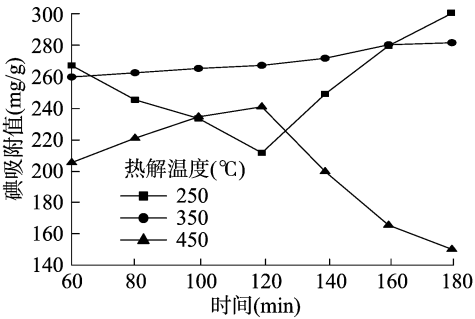


图 2 直接热解试验碘的吸附性

2.2 氢氧化钠活化后的得炭率和碘的吸附性

以氢氧化钠为活化剂,棉秆活化后的得炭率和碘的吸附值分别见图 3、图 4。氢氧化钠具有很强的氧化性,使棉秆含有的羧基等酸性官能团氧化,同时与有机质反应,在原有的结构上形成孔隙,可达到一定的扩孔目的。氢氧化钠与棉秆的氧化反应和缩聚反应,会使棉秆的活性炭得率下降。当热解

温度为 350 ℃ 时,随着热解时间的增长,棉秆中的挥发分不断析出,形成较多的孔,表面积增大,使碘的吸附值不断提高;热解 2 h 以后,焦油的形成量逐渐增多并积累,会堵塞小孔通道,从而使比表面积减小,导致碘的吸附性降低。综合考虑,当以氢氧化钠为活化剂时,炭化温度保持在 350 ℃,热解时间为 120 min 比较适宜。

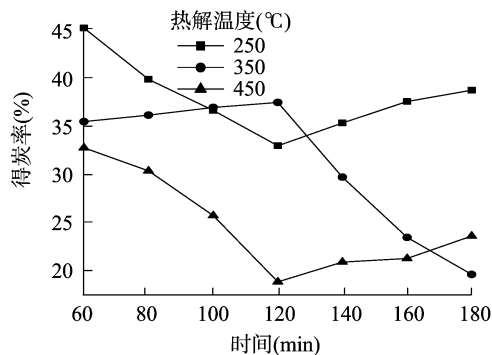


图3 氢氧化钠活化后不同时间的得炭率

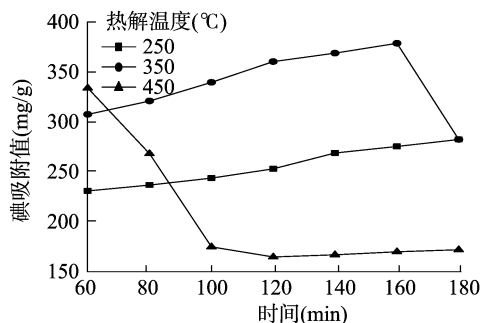


图4 氢氧化钠活化后不同时间碘的吸附性

2.3 硝酸活化后的得炭率和碘的吸附性

以硝酸为活化剂,制备棉秆基活性炭的炭得率、碘的吸附值分别见图 5、图 6。硝酸有极强的氧化性,与棉秆的碱性官能团反应强烈,使棉秆的质量损失,从而使炭的得率随着反应的进行逐渐减少,强氧化性的硝酸在与棉秆的有机质和挥发分反应时放出大量的热,促进了有机质和挥发分的裂解,有利于增加活性炭的孔隙结构,使制备的活性炭的比表面积增大,增强棉秆基活性炭的碘吸附性。从图 6 可以看出,在 450 ℃ 下,以硝酸为活化剂制备棉秆基活性炭,当热解时间超过 120 min 后有极强的碘吸附性,达到国家一级标准。

3 结论

温度是影响棉秆热解制备活性炭的得率和碘吸附性的重要因素。随着热解温度的升高,炭得率下降,吸附性能逐渐提升,350 ℃ 左右炭得率相对稳定,同时碘的吸附值增加。

活化温度、活化时间和活化剂的种类对活性炭的得率及碘吸附性都有重要的影响。随着温度的升高、时间的延长,活

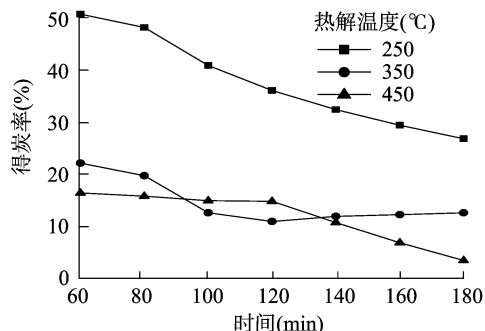


图5 硝酸活化后不同时间的得炭率

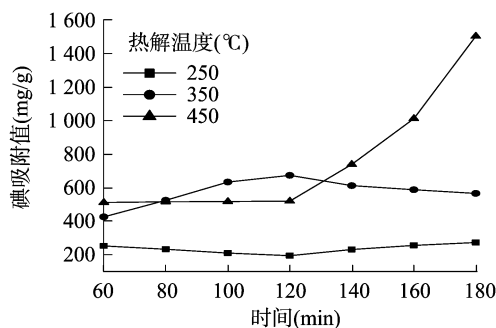


图6 硝酸活化后不同时间碘的吸附性

性炭的得率逐渐减小,碘的吸附值变化趋势不规律。

以氢氧化钠为活化剂,在炭化温度为 350 ℃、炭化时间为 120 min 时有较高的得炭率,为 37.62%。当活化剂为硝酸时,在炭化温度 450 ℃、炭化 180 min 时有较高的碘吸附性,高达 1 500 mg/g,吸附值达到了木质净水用活性炭的标准 (GB/T 13803.2—1999《木质净水用活性炭》)。

参考文献:

- [1] 刘飞,周岭. 农林剩余物综合利用的研究现状[J]. 农机化研究,2015,37(2):230-235.
- [2] 毕于运,高春雨,王亚静,等. 中国秸秆资源数量估算[J]. 农业工程学报,2009,25(12):211-217.
- [3] 袁文辉,叶振华. 高性能活性炭的制备及其性能研究[J]. 天然气化工,1997,22(6):30-33.
- [4] 傅成诚,梅凡民,周亮,等. NaOH 改性活性炭的表面特征及吸附甲醛的性能[J]. 化工环保,2009,29(4):381-384.
- [5] 陈丛瑾,黎跃,胡华宇. 微波辐照毛竹梢制备活性炭[J]. 林产化学与工业,2008,28(3):174-177.
- [6] Li W, Peng J H, Zhang L B, et al. Preparation of activated carbon from coconut shell chars in pilot-scale microwave heating equipment at 60 kW[J]. Waste Management, 2009, 29(2):756-760.
- [7] Caturla F, Molina-Sabio M, Rodriguez-Reinoso F. Preparation of activated carbon by chemical activation with ZnCl₂ [J]. Carbon, 1991, 29(7):999-1007.
- [8] 李章良,崔芳芳,杨茜麟,等. 花生壳活性炭对水溶液中 Cr(VI) 的吸附性能[J]. 环境工程学报,2014,8(9):3778-3784.