

活性炭改性及对丙硫醚吸附性能研究

周晓东 王 娜 徐 玲 郭晶晶 梁亚玲

(山西新华防化装备研究院有限公司, 山西 太原 030008)

摘 要: 活性炭是吸附和处理有毒有害物质的优秀吸附材料。从传统废弃作物中制备活性炭有助于保护环境和合理利用资源。本文利用磷酸作为活化剂制备了烟杆类活性炭, 研究了活化剂浓度、改性温度对活性炭性能的影响, 并利用丙硫醚作为模拟研究对象, 分析了活性炭对其吸附动力学过程。确定改性温度在 400℃ 左右所制备的活性炭样品对碘吸附量、丙硫醚的吸附量最高。

关键词: 活性炭; 改性; 丙硫醚; 吸附性能

Abstract: Activated carbon is an excellent adsorption material for adsorption and treatment of toxic and harmful substances. Preparation of activated carbon from traditional waste crops is helpful to protect the environment and rational use of resources. In this paper, tobacco-like activated carbon was prepared using phosphoric acid as an activator, and the effects of activator concentration and modification temperature on the performance of activated carbon were studied. Propyl sulfide was used as the simulation object to analyze the adsorption kinetics of activated carbon on it. It was determined that the activated carbon samples prepared at about 400 °C had the highest iodine adsorption capacity and propane sulfide adsorption capacity.

Key words: activated carbon; modification; propyl sulfide; adsorption performance

0 引言

吸附材料是决定吸附处理效果的重要因素, 要具有选择性好, 吸附反应速度快, 吸附能力强, 成本低, 化学性质稳定、可再生等特点, 而活性炭是常用吸附材料之一, 用于吸附有机污染物、重金属、气溶胶颗粒等。活性炭是一种孔隙结构发达的多孔炭材料, 以炭为主, 经过高温炭化、活化工艺制成多孔吸附剂, 具有良好的吸附性能, 在气相、液相吸附领域发挥重要作用。活性炭通常是由含碳类有机物质经过前处理、高温碳化、造孔活化等过程制备而成。从化学结构和组成上分析, 活性炭主要由碳、氧、氢、以及灰分元素组成, 其中碳元素含量达到 90% 以上。活性炭吸附性能优劣的评判标准主要是依据其表面化学结构和孔隙结构参数, 表面化学结构主要是指活性炭含氧官能团的类别和含量比例; 孔隙结构是指活性炭孔道的分布以及比表面积的大小。

1 活性炭制备

1.1 炭原料

制备活性炭有很多丰富的原料, 以炭为主要成分的材料大部分可以作为原料使用。主要有天然木质植物(包括木材、麻茎、橄榄核、竹、花生壳等)、煤炭、石油等有机高分子原料。目前煤炭、木材常作为原料来使用, 保护人类的自然环境, 从煤炭、木材直接制备活性炭的比例逐渐减少, 利用传统废弃作物——烟杆制备活性炭, 不仅有助于资源的合理利用, 也有减少成本的优点。活性炭的制备过程可以分为炭化和活化两个阶段, 在这些过程中, 激活参数选择和控制参数条件是高性能活性炭产品制备的关键, 主要是制备过程形成更丰富发达的孔结构, 适当地引入所需的表面官能团, 进而提升其物理化学吸附性能。

1.2 制备过程分析

活性炭的制备主要有炭化和活化两个过程。炭化过程是制备活性炭所必需的工序, 最终获得了具有一定孔结构的分子体。如果炭前驱体的孔尺寸适当, 则其可以有助于随后的激活以获得具有更大孔尺寸的产品。因此, 炭化过程的关键在于选择适当的环境、温度和加热速度来制备具有丰富初始孔结构的活性炭。炭化通常在 400~900℃ 的惰性气氛中进行。对于纤维素、半纤维素、木质素等复杂的聚合物是大多数木质植物的主要组成部分, 纤维素的分解温度为 200~400℃, 半纤维素为 200~300℃, 木质素为 300~500℃。因此, 以木质植物为原料, 在 200℃ 以下主要发生包括物理吸附水和化学吸附水的脱水过程, 并且可以伴随少量的半纤维素分解。200~500℃ 是原料各成分的热分解。这个过程包括从非炭成分产生挥发性物质, 炭结构的重新排列, 骨架的初期形成, 以及很多气体、焦油的生成。张东胜以竹为原材料分析了碳化温度对活性炭孔结构的影响, 阐述了随着炭化温度的升高, 石墨微晶生长, 挥发性成分大量去除, 利于活化点的生成。张利波对烟杆炭化过程的研究也证明了上述研究结果。在炭化处理中, 孔与原料相比增加, 但是由于炭化过程中孔的阻塞, 孔结构几乎没有加强。因此, 在完成热分解和重聚过程的炭化处理之后, 在制备多孔活性炭时, 激活是最重要的步骤, 所述多孔活性炭需要进一步激活以生成更发达的孔结构。

根据在炭化后形成的初始孔结构, 初孔被打开, 并且通过各种激活介质进一步扩展和连接, 逐渐形成更复杂和更发达的结构的激活介质和原理的不同它可以分为物理激活和化学激活, 或者两个步骤都可以完成的激活介质通常是水蒸气、CO₂ 和其他惰性气体, 或 O₂ 和其他

氧化物气体。在激活期间，激活介质在微晶中的高活性点处与炭反应，使新孔气化、形成或扩大原始孔。①激活介质与活性炭的活性点反应；②反应过程，释放气体形成孔道。物理活化化的优点是，在污染少、腐蚀少、简单的工序的大规模工业生产中。

用于化学活化化的典型活化化介质为 KOH、 H_3PO_4 、 $ZnCl_2$ 及金属催化剂等化学物质，能够制备出孔径分布在 2Nm 以上孔径的活性炭。这些激活试剂在特定温度下被完全浸泡在原料中以使化学试剂附着在材料的初始通道上，然后在惰性气氛（例如 N_2 、Ar 等）中高温加热，以打开完全阻塞激活试剂的通道化学活性有着低能量消耗、短时间、良好的通用产品性能的优点，并且缺点是激活试剂的强腐蚀性，会腐蚀制备的仪器设备。有文献认为 H_3PO_4 活性烟杆原料的研究说明了 H_3PO_4 溶液浓度可以影响活化时挥发气体及焦油的产生，并能够引起深度脱水，改善残留炭的量，反应过程形成磷酸盐和聚磷酸盐因其不稳定性在高温下形成多孔炭结构收缩，当进一步加大 H_3PO_4 溶液浓度，会导致碳骨架基体膨胀剧烈，出现大孔，影响吸附性能。对于磷酸改性的椰壳原料也有研究表明当 H_3PO_4 溶液浓度较大时，炭内部的部分微孔会逐步形成中孔甚至大孔。

1.3 吸附研究的相关理论

活性炭的制备工艺不同，其物理化学性质不同，而吸附性能也不一样。活性炭对物质的吸附有两种方式，一是范德华吸附（物理吸附），吸附过程是通过一种相当弱的力结合到吸附剂表面上，被吸附分子的化学性质保持不变，吸附质可相对于吸附剂自由移动，吸附是可逆的；二是化学吸附，活性炭表面的官能团使活性炭和吸附质之间有电子交换或共享而发生了化学反应，这样的吸附是不可逆的。吸附意味着两相或多相不同物质界面上的物质或多个物质的浓度与等离子体阶段的不同现象。吸附相关数据的分析对于建立一系列可用于准确描述结果、预测吸附和设计吸附的方程式是非常重要的。吸附等温线在温度恒定的情况下表示吸附材料与吸附在吸附材料表面上的量之比关系。由于世界能源需求的增加和石油等有限的不可再生的天然资源，生物资源的充分开发和利用不仅具有经济利益，而且在一定程度上减轻了能源和资源的需求。中国烟杆原料丰富，现在作为农业废弃物被处理。更多的焚烧不仅具有较低的利用率，还提供了产生烟、引起空气污染的罪魁祸首，现在的一种利用方法是回归农田的烟草茎，不仅保证了土壤营养素的平衡，而且，也为防止病害和害虫的对策做出了贡献。

2 烟杆活性炭改性

以烟杆为原料，加热沸腾后，用不同的磷酸浓度浸渍，在不同温度下，不同的处理时间等参数条件下，改性制备活性炭。表 1 中显示了不同条件参数下最优的比表面积、碘吸附容量测试数据。在相同的磷酸浓度浸渍

条件下，随着活性化温度的上升，样品的比表面积在 400℃ 被活化时首先增加并减少，分别成为磷酸浓度的活性炭的比表面积最高。这种现象的可能原因是，由于在相同的磷酸浓度下活化温度过低，样品的活化度不够，磷酸不会引起对炭材料的强烈蚀刻，并且样品中没有形成多个孔，随着温度的升高，磷酸在基质中对纤维素的脱水效果增强，产生许多芳环和共轭双键。微晶层之间的磷酸衍生物起着膨胀的作用，使像石墨那样的层某种程度变形，产生结构上的缺陷，使之结晶，形成发达的孔，增加特定的表面积，达到活化的目的。活性化温度过高，会损害磷酸的“阻燃剂”效果，炭成分严重燃烧，孔膨胀到微孔或磷酸在活化过程中转化为其他磷酸产物。在磷化活性高的情况下，磷酸通过脱水缩合反应形成长链聚磷酸，引起炭结构的收缩，不能得到具有高比表面积的样品，相反，在相同温度下活化条件下，样品的比表面积首先增加，然后随着磷酸浓度的增加而减小。另外，当磷酸浓度为 3mol/L 时达到最高值，由于初始磷酸浓度的增加，磷酸的脱水反应变得更显著，所生成的结合基数增加。材料中的炭微晶量增加，微晶通过堆叠保护形成发展的孔。当磷酸浓度太高时，小分子产物的数量增加，并且由于逃脱而在孔壁上产生过量的蚀刻。几个微孔在骨骼之后，可能会在伴随着更大尺寸或崩溃的介质上扩展到大孔中。碘分子尺寸很小，被活性炭吸附可以进入吸附剂的孔。因此，碘分子的吸附容量可以间接地反映样品的孔是否丰富，可以极大地反映活性炭材料的发展孔结构。

表 1 不同活性炭样品测试结果

样品名称	比表面积 (m^2/g)	碘吸附值 (mg/g)
H1-400	505	910
H3-400	1900	2020
H5-400	1750	1803

在表 1 中，炭材料在 400℃ 温度，不同浓度磷酸改性下，最佳参数测试结果。在低温加热过程中，纤维素和半纤维素的热解和一些小分子被去除制造孔道，随着温度升高，由于磷酸的活性化而产生的各种小分子的逃逸剧烈，孔道逐渐增加，温度在升高，造成炭骨架的一部分过量燃烧损失，坍塌，影响活性炭的制备，因此温度在 400℃ 为最佳参数条件，以上数据表明在该温度下通过炭化激活获得的样品的微多孔和介孔结构非常发达。该结果与对应的比表面积的变化具有相同关系，证明两种物质的吸附容量在一定程度上反映了样品的吸附容量。在更高的激活温度范围内，磷酸浓度对碘吸附容量的影响类似。随着磷酸浓度的增加，碘吸附量先增加，然后减少，当磷酸浓度达到与比表面积变化规律一致的 3mol/l 时，样品的碘吸附值吸附能力明显降低，对应的

比表面积没有明显减少。这种现象的原因是样品的比表面积略微减小,但孔收缩较大,介孔大大减少,影响碘吸附容量。由于特定表面积、孔尺寸分布和表面官能团影响样品的吸附性能,所以吸附是一个复杂的过程。

3 活性炭对丙硫醚的吸附动力学研究

3.1 丙硫醚性质

丙硫醚(也成二丙硫醚,二丙硫)为无色液体,熔点为101.9℃,沸点为142.4℃,相对密度0.8377,闪点28℃。溶于乙醇和乙醚,不溶于水,有恶臭,在空气中易被氧化。易燃,产生有毒硫化物气体,常用于有机合成。

3.2 丙硫醚吸附动力学

在相同的磷酸溶液浓度下,在不同温度下活化后的活性炭的比表面积的变化规律相似,在400℃通过炭化活化而得到的烟杆活性炭具有最高的比表面积。因此,选择了在400℃激活的代表性样品(H1-400, H3-400, H5-400),并研究了丙硫醚的吸附速度。在室温(25℃)的条件下,以50mg/L丙硫醚原始浓度进行不同样品的吸附性能试验。

表2 吸附试验结果

样品名称	不同吸附时间 t(min) 下的吸附量 Q(mg/g)						
	3min	10min	15min	20min	25min	35min	45min
H1-400	55.4	81.9	83.8	84.7	85.2	95.1	95.4
H3-400	57.6	86.4	87.6	90.4	94.1	97.7	97.9
H5-400	56.5	82.2	84.0	86.2	87.4	93.2	93.4

根据表中测试数据,三个比表面积、孔径分布不同样品对丙硫醚的吸附速度非常相似,随着时间的增加样品的吸附饱和容量值也随之增加,在一定时间点,吸附容量达到了饱和,几乎不在变化趋于定值。从数据结果可以看出,样品的吸附容量定律是 $Q(H3-400) > Q(H5-400) > Q(H1-400)$,并且用于到达吸附平衡的时间定律也遵循相同的规律。这与三个样品的比表面积顺序一致。因此,活性炭的比表面积在一定程度上可以增大特定的表面积,加大吸附容量,使吸附平衡更快。丙硫醚相对于烟杆活性炭的平衡吸附容量与比表面积和总孔体积具有良好的线性关系,但与微孔没有明显的线性关系。结果,活性炭的吸附性能由样品的比表面积和总孔容积决定。比表面积和总孔容积越高,吸附能力和多孔孔容积越强。然而,在这个实验的液相中,丙硫醚对活性炭样品的最大吸附容量稍低。可能的原因是溶剂甲醇的存在影响烟杆活性炭上丙硫醚的吸附,炭孔道的一部分被溶剂的甲醇分子占据,导致吸附容量的降低。

4 小结

以烟杆废弃物为原料,在炭化温度400~600℃,用不同浓度磷酸溶液1.0~5.0mol/L条件改性处理制备一系列活性炭。通过低温氮气特性测量活性炭的比表面积和孔容积。测试结果表明,活性炭的比表面积和总孔容积增加,在相同浓度的磷酸中随着炭化温度的增加而降低的相同温度下活化,活性炭的比表面积和总孔容积随着磷酸浓度的增加而增加,然后减少。每个样品的比表面积为505~1900m²/g,通过浸入约3mol/L的磷酸和400℃热处理获得的产物具有最高的比表面积和最发达的孔结构。从磷酸活性植物原料获得的活性炭主要是含有孔径为0.5~6Nm微孔多孔分布结构。过高的温度或过高的磷酸浓度使烟杆的热分解过程发生了变化,由于磷酸的浸渍对形成具有特定表面积的活性炭材料没有贡献。含有磷酸、活化的烟茎含有P-O及P=O等含磷的官能基。

对样品的碘吸附值的测量表明,样品的碘吸附量为910~2020mg/g。不同活性炭的碘值的波动定律和比表面积随工艺条件(磷酸浓度和炭化温度)而变化,碘吸附容量在约3mol/L时达到最高值磷酸浸渍浓度和400℃热处理。

在以上条件下,对丙硫醚的吸附能力达到98mg/g。

参考文献:

- [1] 孙杰,李吉刚,周添,等.锂离子电池热失控致灾与灾害分析[J].新材料产业,2017,9(5):40-42.
- [2] 孙康,蒋剑春.活性炭再生方法及工艺设备的研究进展[J].生物质化学工程,2008,42(6):55-60.
- [3] 张利波.烟杆基活性炭的制备及吸附处理重金属废水的研究[D].云南:昆明理工大学,2007.
- [4] 王伟.荷叶吸附水体中亚甲基蓝和碱性品红的研究[D].郑州:郑州大学,2011.
- [5] 李锋民,郑浩,邢宝山,等.植物生物质制备活性炭研究进展[J].安徽农业科学,2009,37(28):13730-13733.
- [6] 林冠峰.磷酸法自成型木质颗粒活性炭的制备过程与机理研究[D].北京:中国林业科学研究院,2013.
- [7] 张东升,邓丛静,王志勇等.炭化温度对竹基活性炭结构基电化学性能的影响[J].林产工业,2010,37(3):57-60.
- [8] 曾巧玲.磷酸法颗粒活性炭的制备与性能研究[D].福州:福建农林大学,2010.
- [9] 孙红丽,胡像锋,罗仕忠,等.活性炭改性及其对乙硫醇吸附性能的研究[J].四川化工,2014,17(6):5.
- [10] 陈玉莲.活性炭的改性及其对甲苯和丙酮的吸附性能研究[D].上海:华东理工大学,2015.
- [11] 王平.烟杆活性炭的制备及二丙硫醚吸附性能的研究[D].北京:北京化工大学,2012.
- [12] 韩鹏.活性炭改性技术及对三甲胺吸附性能研究[D].石家庄:河北科技大学,2013.