

doi:10.16779/j.cnki.1003-5508.2016.04.020

农业成型秸秆制备空气净化用活性炭试验研究

徐明, 莫开林, 张正香, 杨凌, 张思碧
(四川省林业科学研究院, 四川 成都 610081)

摘要:研究了以农业秸秆经压块成型后为原料, 采用水蒸气活化法制备活性炭工艺。讨论了炭化温度、炭化时间、活化温度和活化时间对活性炭的得率和吸附性能的影响, 得到了最佳工艺条件: 炭化温度 450℃、炭化时间 6h、活化温度 850℃、活化时间 3h。经后处理去灰分后, 制得的活性炭的亚甲基蓝吸附值达 180 mg·g⁻¹。基本能达到木质净水用活性炭标准要求, 具有较大的推广应用前景。

关键词:成型秸秆; 活性炭; 炭化; 活化

中图分类号: S785.2 文献标识码: A 文章编号: 1003-5508(2016)04-0093-04

An Experimental Study of the Preparation of Activated Carbon for Air Purification by the Agricultural Waste Straw

XU Ming MO Kai-lin ZHANG Zheng-xiang YANG Ling ZHANG Si-bi
(Forestry Science Research Institute of Sichuan province, Chengdu 610081, Sichuan)

Abstract: In this paper, studies were made of the yield and adsorption properties of the activated carbon and the process of preparing activated carbon by using agricultural waste straw and the water vapor activation method. Discussion was made on according to the carbonization temperature, carbonization time, activation temperature and activation time, thus obtaining the optimum process conditions: carbonization temperature of 450℃, 6 hours of carbonization time, 850℃ of activation temperature, and 3 hours of activation time. The methylene blue adsorption value of activated carbon was 180 mg·g⁻¹ after the ash content of post-processing. The basic energy could reach the standard of activated carbon for water purification, and it had a great prospect of popularization and application.

Key words: Straw, Activated Carbon, Carbonization, Activation

农作物秸秆是一种具有多用途的可再生生物资源, 每吨干物质秸秆的热值相当于 0.5 t 标准煤, 其硫含量却远低于煤, 是一种清洁、可再生能源, 具有广阔的发展前景^[1]。活性炭具有发达的孔隙结构、大的比表面积和较好的吸附能力。它对气体、溶液中的有机或无机物质以及胶体颗粒等有很强的吸附能力, 在国防、化工、石油、纺织、污水处理及室内装饰等各个方面得到广泛的应用^[3]。秸秆制备活性炭, 我国已有一些研究, 但都仅限于探索性研究, 未有生产应用方面的报道, 而且由于秸秆制备的活性

炭由于灰分高的原因也阻碍了市场应用^[2]。通过秸秆压块后制备活性炭, 可大大提高秸秆活性炭得率, 拓展农业废弃物秸秆的综合利用。

利用农业废弃物生产的活性炭还可经再加工为不同用途的高品质专用活性炭, 用于不同行业。如添加光触媒剂后生产出光触媒空气净化用活性炭板, 可用于室内的车内净化空气; 经再处理后的活性炭可生产酒类专用活性炭, 处理各种酒; 添加在肥料中用于生产固氮用活性炭肥料, 延缓氨离子在土壤中的释放等。这将大大延伸秸秆类活性炭的应用前

收稿日期: 2016-02-19

基金项目: 四川省科技厅科技支撑项目(2014NZ0121)。

作者简介: 徐明(1970-) 学士, 高级工程师, 主要从事林产品综合加工利用研究。

景。可带动农业种植业及基地建设,延长产业链,解决农业部门长期存在的废弃物资处理问题。对实现农村社会、经济、生态协调发展,巩固新农村建设都具有十分重要的意义。

1 材料与试验方法

1.1 试验原料准备

试验材料秸秆是从成都市郫县、新津县、大邑县等地农村田间直接收集本年度成熟玉米秸秆、水稻秸秆、油菜秸秆。经直接晾晒至水分为 16% ~ 22%,再切碎、挤压成型为尺寸 47 mm × 32 mm × 50 mm ~ 65 mm 块状物料。

1.2 主要试验设备

沈阳节能电炉厂生产的坩埚电阻炉 3 ~ 9;德国纳博热工业炉公司生产的纳博热马弗炉 B180;上海威田服装机械有限公司生产的全自动电加热水蒸气发生器 W - 0.5;其余设备为电热鼓风干燥箱、台称、瑞士梅特勒 - 托利多公司生产的 PL2002 型电子天平等。

1.3 试验方法

1.3.1 工艺流程

已成型秸秆块水蒸气活化法制备活性炭工艺流程如图 1 所示。

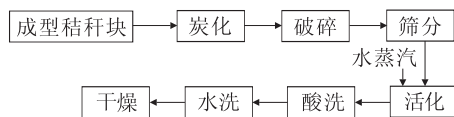


图 1 秸秆活性炭制备工艺流程图

1.3.2 工艺说明

该工艺是先将秸秆挤压成型、在一定温度下进行炭化,将炭化后的物料破碎成不定型颗粒,不定型颗粒炭加热到活化温度,通入水蒸气进行活化,活化后经酸洗、漂洗和干燥得到合格秸秆活性炭,再经处理制备成空气净化用活性炭板产品。

活性炭的亚甲基蓝吸附值按 GB/T 12496.10 - 1999 规定方法测定。

2 试验结果与讨论

2.1 秸秆成分分析

秸秆由木质素、纤维素和半纤维素等生物有机高分子组成,各成分组成见表 1。

表 1 几种秸秆化学成分表^[4,5]

原料种类	木质素 (%)	半纤维素 (%)	纤维素 (%)	灰分 (%)	水分 (%)
玉米秸秆	18.38	24.58	37.68	7.73	18.56
稻草秸秆	9.49	21.08	36.73	12.53	21.22
油菜秸秆	21.70	19.09	53.65	7.53	18.75
小麦秸秆	22.34	25.56	40.40	7.52	16.55

2.2 成型块状秸秆炭化试验研究

2.2.1 炭化温度选择

根据木质炭试验研究数据^[6],选择成型块状秸秆炭化温度为 350℃、450℃、550℃ 进行考察研究。炭化试验后分析产品灰分和固定炭含量,具体见表 2。

表 2 炭化试验温度考察表

序号	炭化温度(℃)	灰分(%)	固定炭含量(%)	得率(%)
1		23.74	53.85	48.32
2	350	24.27	55.61	52.16
3		24.54	55.39	50.27
4		25.76	62.47	38.51
5	450	24.07	63.85	38.98
6		24.63	63.37	37.83
7		28.52	51.07	30.17
8	550	29.71	52.35	29.64
9		28.40	51.67	30.64

实验过程中观察到,采用 350℃ 炭化时,掰开炭块,中间呈黄色,说明炭化不完全。从以上测试数据也可看出,炭化温度在 450℃ 时,炭化产品的灰分和固定炭含量均较好,随着温度升高,部分炭灰化,导致灰分升高和固定炭含量降低,因此秸秆炭化温度选择 450℃。

2.2.2 炭化时间的选择

以 450℃ 为炭化温度开始炭化反应,考察炭化恒温时间 3 h、6 h、9 h 对炭化产品的影响。炭化产品分析灰分和固定炭含量,具体数据见表 3。

表 3 炭化恒温时间对炭化效果的影响表

炭化时间(h)	序号	灰分(%)	固定炭含量(%)	得率(%)
	1	27.83	57.35	48.43
3	2	26.75	58.26	49.51
	3	26.53	58.81	50.25
	4	25.67	62.75	37.06
6	5	24.75	60.37	36.58
	6	25.08	63.07	34.92
	7	28.31	54.75	29.50
9	8	27.43	55.38	28.75
	9	28.52	54.09	28.43

恒温炭化时间的延长对产品质量存在先上升后

下降的趋势,说明炭化时间 3h 时炭化不完全,超过 9 h 后,产品得率下降,因此选择恒温炭化时间为 6 h。成型后炭化得率较未成型炭化得率高,因此将秸秆成型后炭化将更好的利用原料。

2.3 块状秸秆炭活化试验研究

2.3.1 块状秸秆炭活化前处理

由于块状秸秆炭尺寸大,最大尺寸为 47 mm × 32 mm × 98 mm,大部分在 47 mm × 32 mm × 65 mm,不利于水蒸汽渗透,且流动性也差。因此,活化前需将块状炭破碎筛分,使其粒度直径为 0.2 cm ~ 1 cm 的不定型颗粒,方便活化试验。

2.3.2 活化温度考查

结合木炭活化制备活性炭研究数据,试验采用 700℃,750℃,800℃,850℃,900℃ 5 个温度下活化,活化时间 4 h,测定活化产物的亚甲基蓝值吸附值见表 4。

表 4 秸秆炭活化温度试验表

试验次数	指 标	活化温度(℃)				
		700	750	800	850	900
1	亚甲基蓝吸附值($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	82.5	82.5	112.5	120	112.5
	得率(%)	58.23	50.54	45.76	31.62	26.53
2	亚甲基蓝吸附值($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	67.5	82.5	94.5	102	108
	得率(%)	57.17	42.54	36.75	32.15	24.65
3	亚甲基蓝吸附值($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	75	84	109.5	112.5	112.5
	得率(%)	57.52	47.37	43.65	35.31	26.18

从表 4 中数据可以看出,随活化温度的升高,亚甲基蓝吸附值先升高后降低。当活化温度达到 850℃ 之前,亚甲基蓝吸附值随活化温度的升高而增大。这可能是由于原来残留在炭素前驱体中的无定形碳被选择性地消耗,使微晶之间闭塞的微孔被打开,并形成中孔。但是,当活化温度由 850℃ 达到 900℃ 时,亚甲基蓝吸附量呈回落趋势。这可能是由于形成的中孔发展成孔径较大的大孔,导致了比表面积降低的缘故。

综上分析,为了让活性炭有较高的亚甲基蓝吸附值,我们选择活化温度 850℃。

2.3.3 活化时间考查

将处理好的不定型颗粒炭,放入活化炉中,活化温度 850℃,分别活化 1 h、2 h、3 h、4 h,测定活化产物的吸附数据见表 5。

从表 5 中数据可以看出,活性炭的亚甲基蓝吸附值随着时间的增加而增大,但变化量不大。这说明反应初始阶段,炭新孔的形成占主导地位,产生了部分的中孔结构,此时比表面积增大,从而使活性炭

表 5 秸秆炭活化时间试验表

试验次数	样 品	活化时间(h)			
		1	2	3	4
1	亚甲基蓝吸附值($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	105	112.5	120	120
	得率(%)	31.21	29.45	26.39	23.54
2	亚甲基蓝吸附值($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	112.5	120	127.5	120
	得率(%)	30.18	27.51	24.63	21.08
3	亚甲基蓝吸附值($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	105	112.5	127.5	120
	得率(%)	32.05	28.53	26.84	22.50

的亚甲基蓝吸附值增加。但当反应进行一定时间(3 h)后,继续通蒸汽使原先生成的一部分中孔结构可能被破坏,造成了孔径的变大,形成了许多大孔,使活性炭的比表面积降低,导致了亚甲基蓝吸附值的降低。因此活化时间确定为 3 h。

2.3.4 块状秸秆炭活化参数选择

综合考虑活化温度及活化时间对活化效果的影响,我们选择水蒸气活化的工艺参数为:活化温度 850℃,活化时间 3 h。

2.4 秸秆活性炭后处理研究

活性炭灰分主要可分为酸溶物和碱溶物^[7]。主要是钾、铝、硅、钠和铁等的氧化物以及少量的镁、钙、硼、铜、银、锡和微量的锂、镓、铅等金属元素,包括:二氧化硅,三氧化二铝,三氧化二铁,氧化钙,氧化镁,二氧化钛,三氧化硫,氧化钾氧化钠和五氧化二磷等。这些灰分存在于活性炭的孔隙中,会堵塞部分小孔及中孔,大大降低活性炭的吸附能力。由于秸秆活化后得到的活性炭的灰分高,大大限制了其在工业上的应用,因此需要进行处理,降低其灰分,提高品质。

2.4.1 秸秆活性炭后处理方法

秸秆活性炭灰分中硅、钾、铁、镁、钙等元素存在,导致了秸秆活性炭的高灰分,因此要提高秸秆活性炭的品质,就必须降低活性炭中这些元素含量,根据文献资料对煤质活性炭的处理经验,采用 2% 盐酸溶液,盐酸溶液:活性炭 = 10:1、温度 80℃ ~ 90℃,反应时间 30 min,进行酸洗。酸洗后用少量多次水进行洗涤,直至洗到洗涤水呈中性,将湿活性炭烘干,得到秸秆活性炭产品。

2.4.2 处理后秸秆活性炭指标测试

对已烘干的处理后秸秆活性炭,项目组测试了灰分、水分、亚甲基蓝吸附值、碘吸附值等指标,经测试处理后的秸秆活性炭亚甲基蓝吸附值达 180 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (见表 6)。基本能达到木质净水用活

性炭标准要求。

表6 处理后秸秆活性炭指标表

样品编号	亚甲基蓝吸附值($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	灰分(%)	水分(%)
1#	180	6.8	5.45
2#	165	7.3	5.53
3#	195	6.5	4.81
4#	180	7.4	4.75
平均	180	7.0	5.14

2.5 秸秆活性炭制备空气净化炭板应用试验

依据四川省林业科学研究院已有的专利技术,利用秸秆活性炭制备了光触媒空气净化炭板。依据QB/T2761-2006《室内空气净化产品净化效果测定方法》进行实验室试验仓中模拟条件试验(吸附时间24h),测得空气净化炭板对苯、甲醛的吸附效果见下表7。

表7 秸秆活性炭板密室吸附甲醛效果表

试验次数	使用前($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)		使用后($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)		去除率(%)	
	苯浓度	甲醛浓度	苯浓度	甲醛浓度	苯	甲醛
1	13.12	15.26	0.39	0.41	97.03	97.313
2	12.51	13.14	0.43	0.38	96.56	97.11
3	10.73	12.31	0.36	0.27	96.64	97.81

由于应用试验是在高浓度,密闭空间较理想的状态下进行的,属于理想数据,但成型后制备的秸秆活性炭已基本达到木质活性炭的吸附能力,应用市场大。

采用秸秆活性炭制备空气净化板,其吸附效果较采用木质活性炭制备的空气净化板差一些(木质活性炭制备的空气净化板苯去除率达98%以上,甲醛去除率达99%),但二者差距并不是很大,因此秸

秆活性炭可以作为空气净化板原料生产专利产品。

3 结论

(1)利用压块成型的秸秆原料,采用传统水蒸汽活化法制备秸秆活性炭,工艺路线是可行的。制备的活性炭经后处理后灰分可低于8%,可应用于光触媒空气净化活性炭板,净水及其它工业行业。

(2)摸索出农业废弃物秸秆压块成型后制备活性炭工艺条件为:炭化温度450℃、炭化时间6h、活化温度850℃、活化时间3h。经后处理去灰分后,制得的活性炭的亚甲基蓝吸附值达 $180 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。基本能达到木质净水用活性炭标准要求,具有较大的推广应用前景。

参考文献:

- [1] 田宜水,徐亚云,侯书林,等. 储存方式对生物质燃料玉米秸秆储存特性的影响[J]. 农业工程学报,2015,30(9):223~228.
- [2] 姚昆. 木质和秸秆类成型燃料热解炭化特性的试验研究[J]. 中南大学硕士学位论文,2014.
- [3] 郑秋生,李龙,胡雪玉. 农作物秸秆用于制备活性炭的研究进展[J]. 纤维素科学与技术,2010,18(3):68~76.
- [4] 郑凤山,李月芬,丁占来. 玉米秸秆制造刨花板的实验研究[J]. 人造板通讯,2002,12:9~11.
- [5] 赵蒙蒙,姜曼,周祚万. 几种农作物秸秆的成分分析[J]. 材料导报B,2011,25(8):122~125.
- [6] 马祥元,张利波,彭金辉,等. 水蒸气活化核桃壳制造活性炭的研究[J]. 选矿与冶炼,2005,6(26):36~40.
- [7] 陈仁辉. 活性炭灰分的化学去除[J]. 山西化工,1997,2:24~27.