

doi:10.16779/j.cnki.1003-5508.2016.05.010

油樟叶渣制备活性炭工艺研究

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

摘要:以油樟叶渣为原料采用磷酸活化法制备活性炭,研究了浸渍比、升温速度、活化温度、活化时间等工艺条件对活性炭性质的影响。结果表明:在浸渍比为1:3、活化温度420℃、升温速度60℃·min⁻¹、活化时间60 min条件下,制得的油樟叶渣基活性炭得率为36.5%,比表面积为1 107 m²·g⁻¹,亚甲基蓝吸附值为160 mg·g⁻¹,碘吸附值935 mg·g⁻¹。

关键词:油樟叶渣;活性炭;得率;吸附性能

中图分类号:S789 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-5508(2016)05-0045-03

A Study of Preparation Technology of Activated Carbon from Leaf Residue of *Cinnamomum longepaniculatum*

YANG Xue-bing MO Kai-lin ZHANG Zheng-xiang YANG Ling XU Ming
(Sichuan Academy of forestry, Chengdu 610081)

Abstract: In this study, phosphoric acid as activating agent and leaf residual of *Cinnamomum longepaniculatum* as raw material were used to prepare activated carbon, and analysis was made of the effects of solid-liquid ratio, heating rate, activation temperature and time on the characteristics of activated carbon. The results showed that the optimal processing conditions were as follows: solid-liquid ratio 1:3, activation temperature 420℃, activation heating rate 60℃·min⁻¹ and activation time 60 min. Under these conditions, the yield of the activated carbon produced by leaf residual of *Cinnamomum longepaniculatum* was 36.5%, the specific surface was 1 107 m²·g⁻¹, the methylene blue adsorption value was 160 mg·g⁻¹, and the iodine adsorption value was 935 mg·g⁻¹.

Key words: *Cinnamomum longepaniculatum*, Leaf Residue, Activated Carbon, Yield, Adsorbability

油樟(*Cinnamomum longepaniculatum* (Gamble) N. Chao ex H. W. Li)系樟科樟属的珍贵树种,常绿乔木,为中国特产,主产宜宾市,亦称宜宾油樟。油樟具有生长快、干形通直、材质好、萌芽力强等特点^[1]。由于油樟精油含量高,因此是一种重要的经济树种,其叶、枝、根、茎、花、果富含芳香油,鲜叶含油量达3.8%~4.5%,主要成分桉叶油素高达58.55%,为材、叶两用的优良速生树种^[2]。油樟适

生于酸性或微酸性土壤,喜温暖湿润气候,一般分布在海拔800 m以下的丘陵地带,其最适高度为海拔300 m~500 m^[1]。四川省宜宾市位于四川南部,气候温暖湿润、土壤肥沃,非常适合油樟树的生长,境内的宜宾县有“油樟王国”之称,油樟油产量占全国70%以上^[3]。现已建成“天然油樟母本园”21.7 hm²,选育了优质油樟母树6 500多株,油樟种植面积已达2万 hm²^[4]。

收稿日期:2016-07-19

基金项目:林业公益性行业科研专项(201404602)。

作者简介:杨学兵(1959-),男,高级工程师,从事林产品加工利用研究。E-mail:423448967@qq.com。

宜宾油樟资源丰富,年产樟油6 500t,年产油樟叶渣 31 万 t^[4],油樟叶渣通常被直接焚烧处理或就地堆放腐烂,既污染环境同时也带来资源浪费。油樟叶渣中含有丰富的碳源,含碳量在 48% 左右,非常适合用作制备活性炭的原料。近年来,随着活性炭研究的不断深入,活性炭应用已经逐渐发展到气体净化、废水处理等环保领域,利用油樟叶渣制备活性炭,不仅有利于减少废弃油樟叶渣对环境的污染,还可以增加经济效益,实现变废为宝。为此,本研究采用磷酸活化法,以油樟叶渣为原料,探索制备活性炭的试验条件,旨在为提高资源综合利用效率提供参考。

1 材料与方法

1.1 仪器设备

比表面测定仪 Micromeritics Gemini II(美国),马福炉 Nabertherm(德国);紫外分光光度计 UV-1800,元素分析仪 Elementar Vario EL(德国)。

1.2 试验材料

油樟叶渣取于宜宾市宜宾县,切割成 1 cm 小段,待用。其余试剂均为市售分析纯。油樟叶渣和混合木屑的元素组分对比见表 1。油樟叶渣的灰分明显低于混合木屑,碳元素质量分数也高于混合木屑,可以判断以油樟叶渣为原料制备活性炭的得率相对较高。

表 1 油樟叶渣与锯木屑的组分分析 (单位:%)

样品	灰分	C	H	O	S	N
油樟叶渣	4.21	48.55	7.03	—	1.41	0.35
混合木屑	9.25	47.14	5.63	41.00	0.15	0.98

1.3 试验方法

1.3.1 活性炭的制备。准确称取 10 g 原料,按照不同浸渍比(油樟叶渣与 H₃PO₄ 质量比)加入质量分数为 80% 的磷酸,150℃ 预活化 60 min。将混合料放入活化炉,以不同升温速度加热至不同活化温度、活化时间进行活化。水洗至中性,烘干,得到油樟叶渣基活性炭。

1.3.2 活性炭样品性能分析。

1.3.2.1 常规指标检验,按照 GB/T12496.1~22-1999《木质活性炭试验方法》进行。

1.3.2.2 元素分析,将油樟叶渣放入元素分析仪中测定样品中各指标元素与混合木屑的指标元素进行

比较。

1.3.2.3 比表面积的特征,采用比表面测定仪测定。

2 结果与讨论

在化学法制备活性炭工艺条件中,活化剂与原料的浸渍比、活化升温速度、活化温度以及活化时间都会对活性炭样品的性能有影响。试验采用固定 3 个因素,改变第 4 个因素的实验方案,考察了浸渍比、活化升温速度、活化温度、活化时间对活性炭性能的影响。

2.1 浸渍比的影响

在磷酸溶液浓度 80%、活化升温速度 5℃·min⁻¹、活化温度 400℃,活化时间 60 min 条件下,考查浸渍比对活性炭产品得率及吸附性能的影响,结果见表 2。

表 2 浸渍比对活性炭产品得率及吸附性能的影响

浸渍比	产品得率 (%)	比表面积 (m ² ·g ⁻¹)	亚甲基蓝吸附值 (mg·g ⁻¹)	碘吸附值 (mg·g ⁻¹)
1:1	31.4	873	105	786
1:2	36.2	1134	150	912
1:3	37.4	1165	135	976
1:4	33.1	1067	120	934

随着浸渍比的增加,活性炭产品的得率和吸附能力都在增加。当浸渍比从 1:1 增加到 1:2 时,得率的增加速率较大;随着浸渍比的继续增加,产品得率仍在增加,但增加趋势较缓。说明活化剂量的增加有利于活化剂溶液对原料的充分浸渍,减少了挥发成分的生成,使更多的有机碳活化生成活性炭。从表 2 还可以看出,随着浸渍比的增加(即磷酸量的增加),有利于活性炭产品吸附能力的提高,浸渍比大于 1:3 后,活性炭的得率有所降低。这主要是因为高浸渍比的磷酸在高温下活化时,磷酸对炭体的侵蚀作用强烈,使得物料中大量的氢和氧以水蒸气的形式流失,降低了活性炭的得率。进入原料内部的磷酸一方面作为催化剂使原料中大分子键断裂,另一方面通过自身的缩聚和环化参与键的交联,在加速碳键断裂的同时抑制焦油的产生,导致产生了大量的空隙结构^[5]。

2.2 活化升温速度的影响

在磷酸溶液浓度 80%、浸渍比 1:3、活化温度 400℃,活化时间 60 min 条件下,考查升温速度对活

活性炭产品得率及吸附性能的影响,结果见表3。

表3 升温速度对活性炭产品得率及吸附性能的影响

升温速度 ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	产品得率 (%)	比表面积 ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	亚甲基蓝吸附值 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	碘吸附值 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
3	36.7	1147	165	915
6	37.5	1134	150	950
9	33.4	1115	105	936
12	29.5	1067	90	927

随着升温速度的增加,产品得率和碘吸附先升后降,比表面积和亚甲基蓝吸附值呈缓慢下降趋势,升温速度大于 $6^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,产品得率明显下降。

2.3 活化温度的影响

在磷酸溶液浓度80%、浸渍比1:3、升温速度 $5^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 、活化时间60 min条件下,考查活化温度对活性炭产品得率及吸附性能的影响,结果见表4。

表4 活化温度对活性炭产品得率及吸附性能的影响

活化温度 ($^{\circ}\text{C}$)	产品得率 (%)	比表面积 ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	亚甲基蓝吸附值 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	碘吸附值 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
380	38.3	816	105	915
400	36.7	1153	150	941
420	35.5	1175	135	963
440	29.0	1067	120	935

随着活化温度的增加,比表面积及吸附性能增加,但产品得率下降;当活化温度大于 420°C ,比表面积及吸附性均开始下降,这是因为活化温度越高,活化反应进行得越充分,原料不断分解,碳结构不断受到侵蚀,产生大量的孔结构。但是随着活化温度的继续升高,因碳结构的过度侵蚀造成已经产生的孔道之间发生坍塌,相互贯通,形成通道,吸附性能减弱^[5]。

2.4 活化时间的影响

在磷酸溶液浓度80%、浸渍比1:3、活化升温速度 $5^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 、活化温度 400°C 条件下,考查活化时间对活性炭产品得率及吸附性能的影响,结果见表5。

表5 活化时间对活性炭产品得率及吸附性能的影响

活化时间 (min)	产品得率 (%)	比表面积 ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	亚甲基蓝吸附值 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	碘吸附值 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
40	40.2	805	90	803
60	38.3	1032	165	941
80	35.5	983	135	976
100	30.1	912	105	947

随着活化时间的增加,产品得率下降,比表面积及吸附性能先升后降。活化时间越长,会增加碳的

烧失,导致得率减少,活化时间延长与升高活化温度原理相似,活化时间太长均会导致比表面积及吸附性能的明显下降,当活化时间大于60 min时,产品得率、比表面积及吸附性均开始下降。

综上所述,最佳试验条件为:浸渍比为1:3,升温速率为 $6^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,在活化温度 420°C ,活化时间为60 min。以此条件进行3次验证试验结果见表6。

表6 最佳试验条件活性炭产品得率及吸附性能

序号	产品得率 (%)	比表面积 ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	亚甲基蓝吸附值 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	碘吸附值 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
1	36.7	1109	165	931
2	36.4	1086	150	938
3	36.5	1123	165	935
平均值	36.5	1107	160	935

3 结论

(1)本试验以油樟叶渣为原料,采用磷酸为活化剂制备油樟叶渣基活性炭,研究表明,磷酸与原料的浸渍比、活化温度、升温速度、活化时间对制备的活性炭性能均有显著影响,最佳试验条件为:浸渍比1:3、活化温度 420°C 、升温速度 $6^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 、活化时间60 min。

(2)研究结果表明,油樟叶渣完全可以作为制备优质活性炭的原料。制备的活性炭得率在35%以上,与木屑活性炭的得率基本一致,产品的吸附性能也达到了木质活性炭国家标准GB/T13803.4—1999中亚甲基蓝吸附值、碘吸附值的质量要求,不仅有利于拓宽活性炭的原料来源,减少活性炭对木屑原料的依赖,还可以减轻四川省宜宾地区31万t废弃油樟叶渣污染环境的压力,实现变废为宝,增加经济效益、生态效益和社会效益。

参考文献:

- [1] “四川植物志”编辑委员会. 四川植物志[M]. 1981.
- [2] 莫开林,费世民,等. 时空分布对油樟精油含量的影响研究[J]. 四川林业科技,2015(6):93~94,26.
- [3] 张超,魏琴,等. 脱油油樟叶提取物的体外抑菌活性研究[J]. 广西植物,2011(6):690~694.
- [4] 罗中杰,李维一,等. 宜宾油樟的现状与未来[J]. 四川师范大学学报(自然科学版),2001,24(3):317~319.
- [5] 卢辛成,何跃,等. 小麦秸秆基活性炭的制备及其表征[J]. 安徽农业科学,2011,(7):4162~4164,4166.