


[首页](#) [政务信息](#) [行业资讯](#) [社会服务](#)
[站内搜索](#) [搜索](#)
[办事大厅](#) [消费者](#) [零售客户](#) [烟农](#) [烟草企业](#) | [信息公开](#) [信息公开目录](#) [依申请公开](#) [信息公开指南](#)

 当前位置 >>科技信息>>卷烟工业 查看: [减小字体](#) [增大字体](#)
[卷烟工业](#)
[领导信箱](#)
ldxx@tobacco.gov.cn

[烟草论坛](#)
[留言板](#)
[电子邮件定制](#)
[短信互动](#)

 CO₂活化烟杆制造活性炭及其孔结构表征

2007-06-14

烟杆作为烟草的一部分,既不宜作燃料,也不宜还田作肥料。据调查,每年有大量的烟杆废料,或丢弃于田间地头污染环境,或被晒干焚烧污染大气,既不利于生态环境保护,也浪费了可供利用的资源。因此,探索烟杆的综合利用技术具有一定的现实意义。活性炭是具有发达孔隙结构、巨大比表面积和优良吸附性能的含碳物质,具有吸附、催化、物质在其孔隙内积聚、保持和碳及其基团同其它物质的反应能力等特性,并保持物理、化学上的稳定性。此外,活性炭不溶于水和其它绝大部分溶剂,除了高温下同氧接触和同臭氧、氯、重铬酸盐等产生强氧化剂反应外,在诸多实际使用条件下都极为稳定,其产品主要用于过滤、吸附、分离或脱色和重金属废水的脱除以及自来水的净化等工艺过程,在冶金、化工、石油、环保等诸多领域已得到了广泛的应用^[1,2]。近年来,随着人们对环保问题的日益重视,活性炭的需求量正逐年增加。为探索综合利用烟杆和生产活性炭的新途径,进行了烟杆 CO₂ 活化法制备活性炭的工艺研究。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

试验所用烟杆取自云南省某烟区,自然风干后其水分为 8.83%,挥发性成分 68.54%,固定碳 18.99%,灰分 3.64%。

ASAP-2000M 自动吸附仪(美国 Micromeritics 公司);EMPA-1600 型电子探针、JEM2010 型高分辨透射电子显微镜(日本岛津公司)。

1.2 工艺流程

如图 1 所示,先将 15g 烟杆干燥、粉碎,以

国家烟草专卖局总机

010-63605000

新闻投稿热线:

010-63606303

010-63605947

010-63605142

cx-out@tobacco.gov.cn

30℃/min 的升温速率加热到一定的温度时,通入一定流量的 CO₂ 进行活化,活化一段时间后,冷却至室温取出,用 50mL 体积浓度为 20% 盐酸浸泡物料 3h,用水漂洗至物料的 pH 值为 7,再在 120℃ 下烘干 2h,粉碎,即得到活性炭。

1.3 活性炭的表征

活性炭产品的碘吸附值测定按文献[3]的方法进行;亚甲基蓝吸附值的测定按文献[4]的方法进行。采用自动吸附仪进行比表面积与孔结构的表征,以氮气为吸附介质,在液氮温度 77K 下和相对压力(P/P_0)为 $10^{-6} \sim 1$ 的范围内进行氮吸附测定。测试前样品在 300℃ 脱气 2h。采用 BET 法计算比表面积,总孔体积由相对压力为 0.99 时的氮吸附量决定,D-A (Dubinin-Astakhov) 方程表征微孔比表面积和微孔体积,H-K (Horvath-Kawazoe) 方程表征微孔结构,并通过密度函数理论表征全孔分布。利用电子探针和高分辨透射电子显微镜对适宜条件下制得的活性炭进行微观结构分析。

1.4 正交试验设计

根据 CO₂ 法制造活性炭的特点,选定对活性炭吸附性能和得率影响较大的活化温度、活化时间和 CO₂ 流量作为试验的 3 个因素,将每个因素选取 3 个水平,采用正交试验法,选用 L₉(3⁴) 正交设计表(表 1)。共需完成 9 组正交试验,每组试验重复 3 次,取平均值作为试验结果。

2 结果与分析

2.1 正交试验及结果分析

活性炭的正交试验方案及结果见表 1。为判断所选 3 个因素对活性炭性能所产生影响的强弱程度,并确定适宜的工艺条件,采用极差分析法进行分析,结果见表 2。由极差 R 看出:

指标 I (碘吸附值): B > A > D > C

指标 II (亚甲基蓝吸附值): B > D > A > C

指标 III (得率): B > A > C > D

从以上比较可知,活化时间对 3 个指标的影响都较为显著,其中活化温度对活性炭碘吸附值和得率的影响均较显著,而 CO₂ 流量仅对得率的影响较显著。综合产品各项指标,分析各因素顺序,既考虑活性炭的吸附性能和得率,又兼顾试验

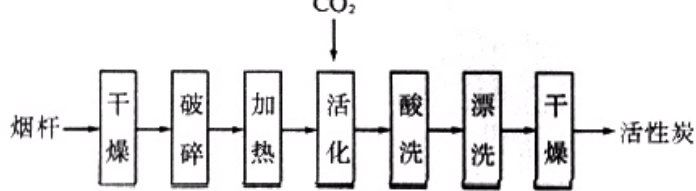


图1 烟杆制备活性炭工艺流程

表1 正交试验方案及结果/Tab.1 Results of orthogonal test

试验号	因素				考察指标		
	A[活化温度 (°C)]	B[活化时间 (min)]	C[CO ₂ 流量 (L/min)]	D[空白]	I/碘吸附值 (mg/g)	II/亚甲基蓝吸附值 (mg/g)	III/得率 (%)
1	A ₁ [700°C]	B ₁ [10min]	C ₁ [2L/min]	D ₁	774.25	30.0	21.54
2	A ₁	B ₂ [20min]	C ₂ [3L/min]	D ₂	841.38	45.0	18.95
3	A ₁	B ₃ [30min]	C ₃ [4L/min]	D ₃	984.06	60.0	17.52
4	A ₂ [750°C]	B ₁	C ₁	D ₁	983.39	60.0	19.91
5	A ₂	B ₂	C ₂	D ₂	812.96	37.5	18.92
6	A ₂	B ₃	C ₃	D ₃	1073.23	67.5	12.57
7	A ₃ [800°C]	B ₁	C ₁	D ₂	855.18	45.0	17.89
8	A ₃	B ₂	C ₂	D ₁	962.94	60.0	16.07
9	A ₃	B ₃	C ₃	D ₃	1079.26	67.5	9.47

表2 极差分析结果/Tab.2 Analysis results

水平	活化温度			活化时间			CO ₂ 流量			误差(空白列)		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
K ₁	2599.69	135.00	58.01	2612.82	135.00	59.34	2810.42	157.50	50.18	2666.47	135.00	49.93
K ₂	2869.58	165.00	51.40	2617.28	142.50	53.94	2904.03	172.50	48.33	2769.79	157.50	49.41
K ₃	2897.38	172.50	43.43	3136.55	195.00	39.56	2652.20	142.50	54.33	2930.39	180.00	53.50
K _{T1}	866.56	45.00	19.34	870.94	45.00	19.78	936.81	52.50	16.73	888.82	45.00	16.64
K _{T2}	956.53	55.05	17.13	872.43	48.00	17.98	968.01	57.00	16.11	923.26	52.50	16.47
K _{T3}	965.79	57.45	14.48	1045.52	64.50	13.19	884.07	48.00	18.11	976.79	60.00	17.83
R	99.23	12.45	4.86	174.58	19.50	6.59	83.94	9.00	2.00	87.97	15.00	1.36

条件的难易程度,确定本试验的适宜工艺条件为: A₃B₃C₂,其活化温度 800°C;时间 30min;CO₂流量 3L/min,即正交表中的第 9 组试验,活性炭产品的碘吸附值为 1079.26mg/g;亚甲基蓝吸附值为 67.5mg/g;得率为 9.47%。所得产品的碘吸附值符合国家对一级品要求(1000mg/g)的规定^[5]。

2.2 活性炭比表面积及孔结构的表征

2.2.1 活性炭的吸附等温线

图 2 是在适宜工艺条件下制备活性炭样品的氮吸附等温线,根据 IUPAC 的分类,为典型的 (I)型吸附等温线。由图 2 可以看出,一开始吸附量随相对压力的增大而急剧上升,且吸附速率很快,其吸附量随相对压力的逐渐增大而继续增加,但上升趋势变缓。由于样品中含有少量的中孔和大孔,导致吸附平台并非呈水平状,而是有一定的斜率;同时,所制取活性炭的中大孔还造成了吸附等温线的“脱尾”现象^[6]。由 BET 法计算活性炭的比表面积达到 761m²/g,总孔体积为 0.3521cm³/g。

2.2.2 H-K 方程对微孔结构的表征

H-K 方程是一种比较适合用于分析活性炭微



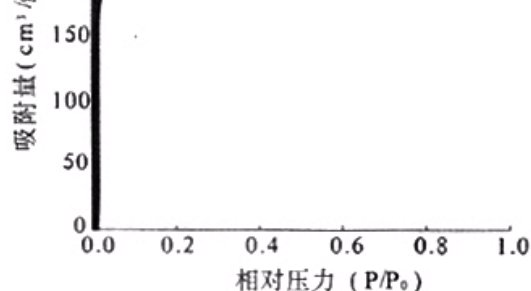


图2 77K下适宜工艺条件制备活性炭的N₂吸附等温线/
Fig.2 Adsorption isotherm of N₂ at 77K on activated carbon prepared at the optimum condition

孔结构的方法^[7-9],由H-K方程测定的适宜工艺条件下制取活性炭的微孔平均孔径为0.62 nm。由图3可以看出,用CO₂为活化剂所制取的活性炭,其微孔峰值孔径出现在0.51 nm,0.7 nm以下的极微孔所占比例较大,其累积孔体积占总微孔体积的89.74%以上,且微孔的分布较宽,主要集中在0.51~0.94 nm之间,超过0.51 nm后曲线呈缓慢下降趋势。从上述分析结果可知,所制取的活性炭含有丰富的极微孔。

2.2.3 D-A方程对微孔结构的表征

D-A方程是DUBININ和ASTAHAKOV^[10]在研究微孔炭和分子筛的吸附特性时提出来的:

$$W = W_0 \exp \left[- \left(\frac{RT \ln \frac{P_0}{P}}{\beta E_0} \right)^n \right]$$

式中:W——吸附质在微孔中的吸附量[cm³/g]或[mmol/g];W₀——饱和吸附量;p/p₀——相对压力,P——吸附质的分压,P₀——吸附质的饱和蒸气压;β——吸附亲和系数。依赖于表面与分子的作用强度,对于活性炭,在以苯作标准,设苯的β=1时,则氮的β=0.33^[11-12];E₀——特征吸附能;n——Astakhov指数,它反映了吸附剂表面势能分布的不均匀性。由于表面势能分布与吸附剂的孔径分布密切相关,所以n值在某种程度上是吸附剂孔径分布的度量,n越大,孔径分布越窄,即孔径大小越均匀^[13-15]。

将D-A方程拟合到实测吸附等温线,通过非线性回归确定方程中的参数值:E₀=7958.38J/mol,n=9.9998。由D-A方程测定的活性炭微孔表面积和微孔体积分别为659m²/g和0.2508 mL/g。

2.2.4 密度函数理论计算的全孔分布

采用密度函数理论^[16-17]表征的活性炭全孔分布见图4。从图4可以看出,该活性炭的孔径分布主要集中在0.51 nm以下的微孔,部分

分布比较集中,大部分为 2nm 以下的微孔,部分为 2~50nm 的中孔,50~300nm 的大孔很少。在 0.4~300nm 范围内,微孔占 95.54%;中孔占 3.85%;大孔占 0.61%。结构中的微孔具有很强的吸附势,因此样品在较低压力范围内的吸附可很快接近饱和;峰值孔径出现在 0.679nm 处。

2.3 活性炭微观结构的观察

由于氮吸附是间接测定,因此对活性炭微观结构的观察显得尤为重要。通过采用 EPMA-1600 型电子探针仪和 JEM2010 型高分辨透射电子显微镜对活性炭的微观结构进行观察(图 5),可以提供有关孔隙的直接证据。由图 5 可以看出,用 CO₂ 活化制备的活性炭,不仅烟杆中的纤维结构被保留了下来,而且验证了氮吸附等温线分析的结果,证明所制取的活性炭中含有大量的微孔以及部分中孔。

3 结论

以烟杆为原料,以 CO₂ 为活化剂制备活性炭的适宜工艺条件为:活化温度 800℃;时间 30min;CO₂ 流量 3L/min。在此条件下制得的活性炭产品

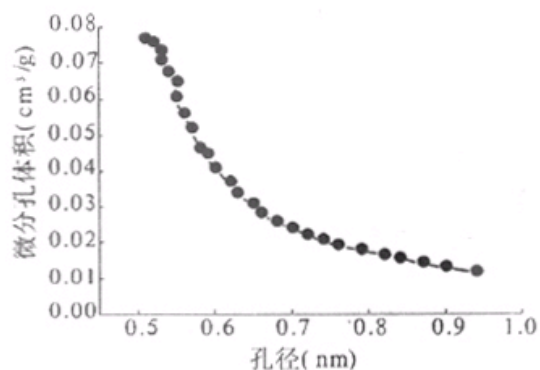


图 3 H-K 法计算的微孔分布/

Fig.3 Micropore size distribution of the activated carbon by H-K equation

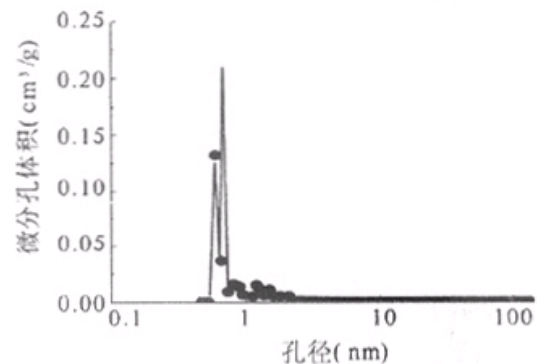


图 4 密度函数理论计算的全孔分布/

Fig.4 Pore size distribution of the

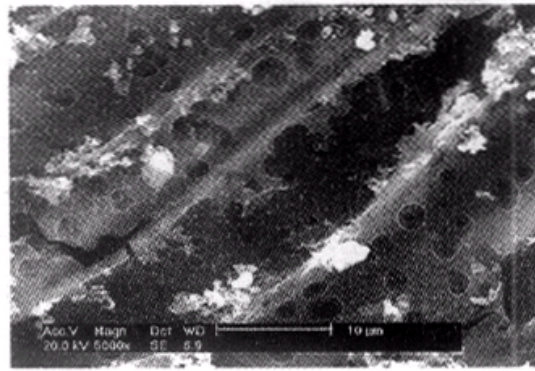


图5 CO₂ 为活化剂制取活性炭的 SEM 照片/
Fig. 5 Scanning electron micrograph of the
activated carbon activated by carbon dioxide

的得率为 9.47%，碘吸附值为 1079.26mg/g，亚甲基蓝吸附值为 67.5mL/g，BET 比表面积为 761m²/g，总孔体积为 0.3521 cm³/g，微孔体积占总孔体积的 95.54%，中孔占 3.85%，大孔占 0.61%。

(昆明理工大学材料与冶金工程学院)

张利波 彭金辉 杨坤彬

夏洪应 郭胜惠 张世敏

摘自《烟草科技》2007年第5期



主管：国家烟草专卖局办公室

地址：中国北京西城区月坛南街55号(100045)

建议使用：800*600分辨率以上，IE5.0以上浏览器

未经许可，本网站包括图像、图标、文字在内的所有数据不得转载

主办：国家烟草专卖局信息中心

备案序号：京ICP备05033420号