

KOH 活化杨木制备活性炭的特性研究

李润霞, 李占勇, 董鹏飞, 叶京生
(天津科技大学机械工程学院, 天津 300222)

摘要: 通过热重法对杨木颗粒以及用 KOH 浸渍后的杨木颗粒进行热解实验, 通过 TG、DTG、DSC 曲线的变化规律, 分析在主要失重阶段发生的物理变化、化学变化以及炭得率. 结果表明: 活化剂 KOH 中的 K^+ 对木材的热解具有催化作用, 形成活性炭的温度基本为 $600\text{ }^\circ\text{C}$, 温度高于 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 活性炭发生烧失反应; 升温速率对炭得率几乎没有影响; 加入活化剂 KOH 后, 提高了炭得率, 但是炭得率与活化剂/杨木颗粒的质量比值成反比.

关键词: 杨木; 化学活化; 热重法; 活性炭; 炭得率

中图分类号: TQ351.21 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2011)04-0044-04

Characteristic Study on Preparation of Activated Carbon from Poplar Wood by KOH Chemical Activation

LI Run-xia, LI Zhan-yong, DONG Peng-fei, YE Jing-sheng

(College of Mechanical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China)

Abstract: The pyrolysis experiments were carried out with the poplar wood and the poplar wood impregnated by KOH through the thermogravimetric analysis. The obtained TG/DTG/DSC curves were investigated, and the chemical and physical changes in major degradation stages as well as activated carbon yield were analyzed. The results showed that the K^+ in activated agent KOH had catalytic effect on wood pyrolysis. Activated carbon was generally produced at $600\text{ }^\circ\text{C}$. The activated carbon was reacted and lost when the temperature higher than $800\text{ }^\circ\text{C}$. The heating rate has little effect on the carbon yield, which was improved by KOH, but the yield was inversely proportional to the mass ratio of KOH and poplar wood particles.

Keywords: poplar wood; chemical activation; thermogravimetry; activated carbon; carbon yield

近年来, 面对着日益严重的环境污染和能源短缺问题, 以农林废弃物为主体的生物质作为一种清洁的可再生资源越来越受到人们的重视. 我国林业每年有木材残余物 3 700 万立方米, 相当于 2 000 万吨标准煤^[1], 有很大的开发和利用潜能. 我国目前生物质利用方式主要以燃烧为主, 热效率低, 且容易造成资源浪费和环境污染^[2]. 所以, 提高生物质的利用价值是非常重要的, 将其作为生产活性炭的原材料是节约资源的有效途径之一.

活性炭作为多孔吸附材料具有丰富的内部孔隙结构和较高的比表面积, 微孔孔容和中孔孔容较大, 广泛应用于各种工业生产过程中, 例如: 活性炭可用于除去水中的污染物、脱色、过滤净化液体、气体, 还可用于对空气的净化处理、废气回收(如在化工行业

里对气态苯的回收)、重金属的回收及提炼(比如对黄金的吸收). 国内外有大量研究者^[3]以木材、果壳等各种高含碳物质作为制备活性炭的原材料, 对活性炭的各种制备方法进行了广泛的研究. 张会平等^[4]分析了氯化锌活化法制备活性炭工艺过程中各种操作参数如浸渍比、活化时间和活化温度对活性炭的得率、活性炭碘值、亚甲基蓝吸附值和苯酚吸附值的影响, 综合考虑活性炭得率和吸附性能受活化操作参数的影响规律, 探讨出氯化锌制备木质活性炭的最优操作参数.

本研究选用杨木为原料, 采用 KOH 活化法制备木质活性炭, 通过热重法对原杨木颗粒和用 KOH 溶液浸渍后的样品进行热解实验, 得到了热失重曲线(TG)、微分热重曲线(DTG)、热流曲线(DSC)的变化

规律,分析在主要失重阶段可能发生的化学和物理变化以及炭得率情况,为探索化学活化法制备木质活性炭与活化机理提供一定的理论依据。

1 材料与方法

实验采用的生物质原料为杨木,属青杨派,产地为中国天津.经粉碎加工为 (10 ± 1) mg的颗粒,大小均匀,能够放入热解坩埚内.实验前置于电热鼓风干燥箱中,在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,热风干燥12 h.木材的空气干燥基(用鼓风干燥箱干燥后)的元素分析为:C 49%~50%、H 6%~6.4%、O 45%~50%、N 0.15%~1%、S < 0.1%;工业分析为:水分 10%~20%、灰分 0.3%~0.4%、挥发分 75%~76%、干基发热量为 $9 \sim 10\text{ MJ/kg}$ ^[5-6].

一些无机盐元素如:K、Ca、Fe、Cu、和Mg等以非常少的量却在生物质热化学转化过程中起到重大的催化作用,特别以K为代表的碱金属元素对气化过程具有强烈的催化效果^[7].实验选用KOH作为活化剂,将一定质量的杨木颗粒放在不同浓度的KOH溶液里浸泡2 h.实验发现,浸泡2 h后杨木颗粒已基本达到饱和,不再吸附溶液.将浸泡后的杨木颗粒放入真空干燥箱中,设定温度为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,真空度为 0.03 MPa ,干燥8 h.

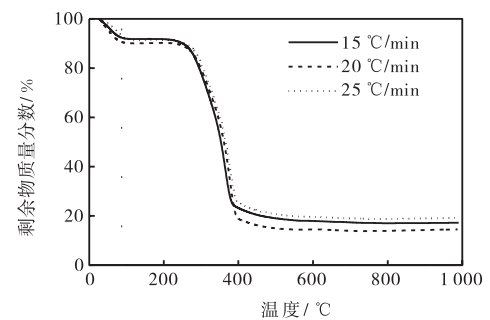
热解实验采用美国TA公司的SDT-Q600型差示扫描热重分析仪,该仪器可以同步测定热重和热流曲线,根据不同升温速率对样品在 $20 \sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行程控动态升温实验.载气为高纯氮气,试样量控制在 (20 ± 2) mg,升温速率设定为 $10 \sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

2 结果与讨论

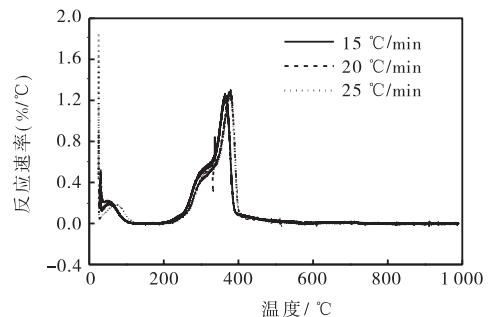
2.1 杨木的热解曲线及热解特性分析

图1为杨木颗粒经不同升温速率得到的TG、DTG、DSC曲线,升温速率依次为15、20、 $25\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,温度为 $20 \sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.从图1(a)中可以看出,三条曲线的变化趋势是一致的,随着升温速率的增加,各个阶段的起始和终止温度差别不是很大.如图1(b)所示的DTG曲线,有三个明显的峰型,第一个小峰为失水峰,失水量为10%左右,温度范围为 $20 \sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$,这个阶段为木材干燥阶段,主要是木材中多余的水分依靠外部的热量蒸发,木材的化学成分基本没有变化;第二个肩状峰为半纤维素的分解,温

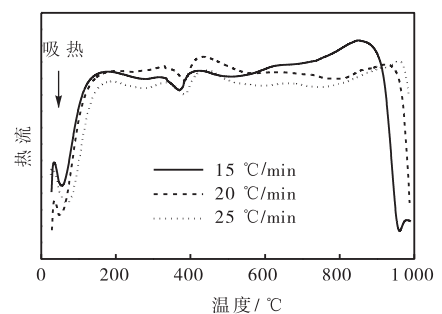
度范围为 $200 \sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$,这是木材的预炭化阶段,半纤维素分解生成 CO 、 CO_2 和少量醋酸等物质;第三个主峰主要是纤维素的裂解,温度范围为 $300 \sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$,这是木材的炭化阶段,分解加剧,生成大量的分解产物,其中液体产物含有较大量的醋酸、甲醇和木焦油,气体产物中 CO_2 的量逐渐减少,甲烷、乙烯等可燃性气体逐渐增多^[8].木素的热解贯穿于整个峰型结构中,热解温度范围为 $280 \sim 550\text{ }^{\circ}\text{C}$,图中所示的热分解也是在 $550 \sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 终止,到 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以后质量基本不再变化.



(a) TG 曲线



(b) DTG 曲线



(c) DSC 曲线

图1 杨木颗粒在不同升温速率下的热解曲线

Fig.1 Pyrolysis curves of poplar particles at different heating rates

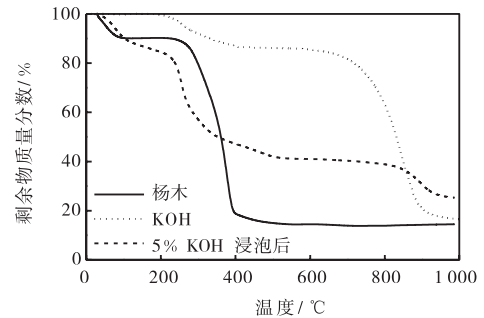
从图1(c)DSC曲线可以看出,在 $20 \sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间有个吸热峰,这表明:木材的干燥阶段,需要外部

供给热量,来保证水分的蒸发;在 200 ~ 300 °C 之间有个不明显的吸热峰,表明这个阶段需要吸收的热量不多,即热解比较缓慢,为半纤维素的热解;在 300 ~ 400 °C 之间有个明显的吸热峰,表明这个阶段需要吸收的热量比较多,即热解加剧,为纤维素的热解阶段,随即在 400 ~ 500 °C 之间出现一个放热峰,这表明纤维素热解放出了大量的热量;在 800 ~ 1 000 °C 之间出现一个放热峰,而这阶段质量没有变化,这是由于碳的重组反应发生,无序碳结构逐渐趋于有序化^[2].

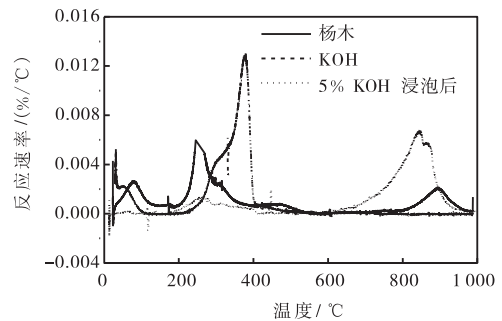
2.2 KOH 活化杨木制备活性炭的热解曲线及热解特性分析

配制质量分数分别为5%、10%、20%、40%的 KOH 溶液,选取干燥后一定质量的杨木颗粒,将其分别浸泡在不同质量分数的 KOH 溶液中,浸泡 2 h 后取出,将其放入真空干燥箱中干燥 8 h 取出,称其质量. KOH 溶液浓度高时,杨木颗粒表面出现白色晶体析出,热分解实验前将之轻轻除去,再称重. KOH/杨木颗粒的质量比为杨木颗粒 KOH 溶液浸泡后干质量与杨木颗粒干质量之比. 最终,不同质量分数 KOH 溶液浸泡后,KOH 与杨木颗粒的质量比为 0.15 : 1, 0.49 : 1, 1.07 : 1, 2.79 : 1.

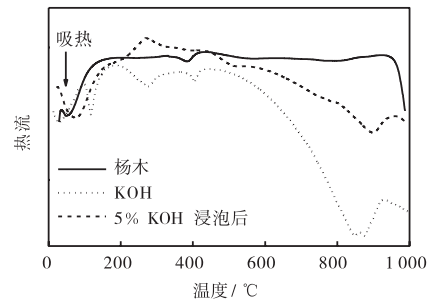
图 2 为用 KOH 活化后及未活化前杨木热解的 TG、DTG、DSC 曲线,升温速率设为 20 °C/min. 由图 2 可见,杨木颗粒在质量分数为 5%的 KOH 溶液浸泡 2 h 后,其 TG、DTG、DSC 三条热解曲线都发生了明显的变化:如图 2(a)所示,加入 KOH 后的杨木颗粒,在温度低于 550 °C 时,一直处于缓慢热解状态,质量不断减少;温度高于 750 °C 以后,质量又开始下降. 如图 2(b)所示,加入 KOH 后,热解起始温度和终止温度以及最大失重峰的温度都有所降低. DTG 曲线中有 4 个失重峰,第一个明显的失重峰依然为失水峰,温度范围为 20 ~ 150 °C;第二个明显的失重峰为半纤维素和纤维素的热解,温度范围为 180 ~ 400 °C,添加 KOH 后,第一个肩状峰发生了衰退或消失,是因为 KOH 加速了半纤维素和纤维素高聚物的解聚和脱水反应^[2],减少了焦油和挥发分的产生,增大了活性炭的得率. 如图中 KOH 的热解曲线,在温度范围为 180 ~ 400 °C 时发生失重反应,主要发生反应: $2\text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$,所以可知加入活化剂的杨木颗粒在这阶段主要发生反应:



(a) TG 曲线



(b) DTG 曲线



(c) DSC 曲线

图 2 添加 KOH 的杨木颗粒与原材料的热解曲线
Fig.2 Pyrolysis curves curves of KOH-poplar particles with the original materials

产生的 CO_2 气体几乎完全转变为 K_2CO_3 ,产生的气体主要是 H_2 ,活化过程中消耗掉的碳主要生成了 K_2CO_3 ^[9];钾离子对半纤维素低温段的分解具有很强的催化作用,而对木质素催化效果不明显^[10-11],所以第三个在 400 ~ 550 °C 之间的失重峰主要为木质素的热解,木质素中含有的醚键断裂,生成—OH,进而生成 H_2O ,同样发生如上(1)—(4)化学反应. 第四个失重峰在 750 ~ 1 000 °C 之间,K 单质的沸点是 726 °C,所以在 800 °C 左右活化以后,多余的 K 析出,发生如下反应:



800 °C 左右的 K 蒸气不断挤入碳原子所构成的层与层之间进行活化^[9], 这表明: 超过一定温度, 活性炭就会发生烧失反应, 晶质炭被反应掉, 之前的微孔被扩大成中孔或大孔, 如果 KOH 的量足够大, 最终活性炭完全被消耗掉. 如图 2(c) 所示, 加入 KOH 的 DSC 曲线在 180 ~ 400 °C 之间出现一个明显的放热峰, 表明此阶段反应放出大量的热, 超过纤维素热解需要的热量; 在 750 ~ 1 000 °C 之间出现吸热峰, 表明 K 成为蒸气需要吸收大量的热量.

综上所述, 550 ~ 750 °C 这个温度区间为木材制备活性炭的活化温度区间.

2.3 炭得率的比较

热解后的产物包括活性炭及反应生成的化合物, 用常温蒸馏水反复清洗该产物, 直至溶液 pH 达到 7, 以便除去化合物, 干燥后制得活性炭. 炭得率定义为 600 °C 下所制备的活性炭质量与热解前杨木干颗粒质量之比.

2.3.1 不同升温速率对炭得率的影响

图 3 为 KOH 与杨木颗粒质量比为 0.49 : 1 的样品在升温速率分别为 10、20、25 °C/min 下的热失重曲线.

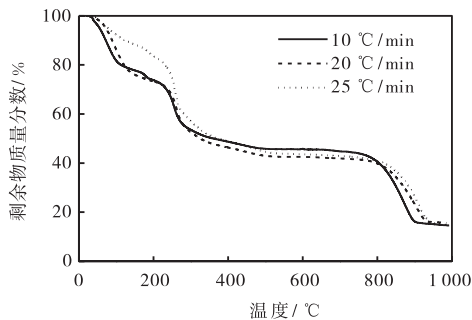


图 3 KOH/杨木颗粒在不同升温速率下的 TG 曲线
Fig. 3 TG plot of KOH-poplar particles at different heating rates

加入 KOH 后的样品在不同升温速率下, 剩余物质量分数在 600 ~ 800 °C 下基本一致, 为 49.7% 左右, 表明升温速率对最终炭得率影响很小.

2.3.2 同种活化剂不同的配比对炭得率的影响

图 4 为在相同升温速率(10 °C/min)下, 杨木颗粒在不同浓度的 KOH 溶液里浸泡后, 样品的热失重曲线. 经过较高浓度的 KOH 溶液浸泡后, 干燥样品中 KOH 与杨木颗粒质量比增大, 热解温度在 400 ~ 800 °C 之间所得剩余物质量也增大. 但是, 由于热解剩余物包括炭及反应生成无机物质, 评价目标产物活性炭的得率需要清除产物中的无机物质. 在不同 KOH 与杨木颗粒质量比下, 炭得率见表 1.

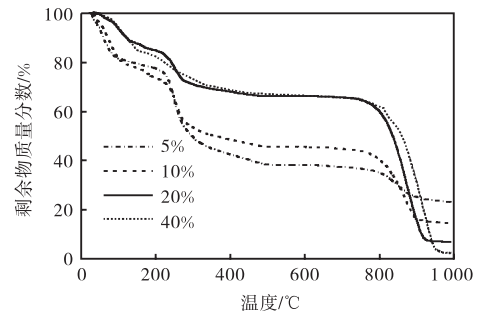


图 4 不同 KOH/杨木颗粒质量比值下的 TG 曲线
Fig.4 TG plot of KOH-poplar particles at different mass ratios

表 1 升温速率 10 °C/min 下不同 KOH/杨木颗粒比值的炭得率

Tab.1 Carbon yields under different mass ratios of KOH/poplar particles at 10 °C/min

KOH 与杨木颗粒质量比	炭得率/%
0	18.2
0.15 : 1	48.9
0.49 : 1	49.7
1.07 : 1	43.3
2.79 : 1	42.3

从表1可以看出, KOH 活化的杨木颗粒热分解的炭得率明显高于杨木颗粒炭化的得率. 随着 KOH 与杨木颗粒的质量比不断增大, 最终活性炭的炭得率是先增大后减小, 达到 40% 以上. 当 KOH 与杨木颗粒质量比为 0.49 : 1 时, 活性炭的得率较高, 为 49.7%, 比不加 KOH 的对照粗炭得率提高 30% 左右. 这一结果与 Li 等^[12]在研究 KOH 化学活化法制备聚碳酸酯基活性炭时所得实验结果(40% 以上的炭得率)一致.

3 结 论

(1) 热解实验结果显示, 加入了活化剂 KOH, 使失重过程向低温处偏移, 表明 KOH 对纤维素和半纤维素高聚物的解聚和脱水反应具有催化作用, 最终形成活性炭的温度区间为 550 ~ 750 °C.

(2) 加入 KOH 后, 温度高于 800 °C 时, 活性炭发生烧失反应, 且烧失的程度与活化剂的用量有关, 活化剂越多, 烧失量越大. 所以在制备活性炭的过程中, 不仅要选择合适的活化剂的用量, 更要对活化温度进行严格控制.

(3) 不同升温速率对最终的活性炭的得率影响不明显; 加入 KOH 活化剂后在最佳条件的炭得率比未加任何活化剂的炭得率提高 30% 左右.

(下转第 56 页)