



文章栏目：大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202004088

中图分类号 TQ35; TQ424

文献标识码 A

许伟, 刘军利, 应浩, 等. 磷酸活化提升丁烷工作容量并制备高性能汽车碳罐用活性炭[J]. 环境工程学报, 2021, 15(6): 1946-1955.

XU Wei, LIU Junli, YING Hao, et al. Preparation of activated carbon with high butane work capacity for automobile carbon canister by phosphoric acid activation [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(6): 1946-1955.

磷酸活化提升丁烷工作容量并制备高性能汽车碳罐用活性炭

许伟, 刘军利*, 应浩, 孙康, 郭奇, 张艳萍

中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 生物质化学利用国家工程实验室, 国家林业和草原局林产化学工程重点实验室, 江苏省生物质能源与材料重点实验室, 江苏省林业资源高效加工利用协同创新中心, 南京 210042

第一作者: 许伟(1988—), 男, 硕士, 助理研究员。研究方向: 炭质吸附材料。E-mail: xuwei@icifp.cn

*通信作者: 刘军利(1974—), 男, 博士, 研究员。研究方向: 炭质吸附材料。E-mail: liujunli1974@126.com

摘要 为满足汽车国六排放标准, 以木屑为原料、磷酸为活化剂, 制备了碳罐用高丁烷工作容量成型活性炭。在制备过程中通过烘焙提质、粒度调控对原料进行预处理, 并采用了真空捏合、模孔设计、高温活化等工艺。考察了烘焙温度、原料粒度、浸渍比、真空捏合时间、活化温度、活化时间等制备条件对活性炭性能的影响。结果表明: 原料经 250 °C 烘焙、破碎至粒度小于 0.2 mm 及使用孔径为 2.5 mm 的模具成型, 可明显提高制备活性炭的性能; 当磷酸与原料浸渍比为 1.5:1, 真空捏合为 60 min、活化温度为 500 °C、活化时间为 120 min 时, 制备的活性炭碘吸附值为 1 028 mg·g⁻¹、亚甲基蓝吸附值为 270 mg·g⁻¹、强度为 92.4%、丁烷工作容量为 152 g·L⁻¹、BET 比表面积为 1 547.63 m²·g⁻¹, 性能可达到碳罐用活性炭 TGZ1500 指标要求。

关键词 活性炭; 烘焙提质; 磷酸活化; 丁烷工作容量

我国机动车保有量达 3.4×10^8 辆^[1]。燃油挥发是机动车污染物的重要来源。目前, 我国每辆汽油车年均燃油挥发量为 8.8 kg, 而美国的这一数据仅为 0.5 kg^[2]。虽然国内汽车都已装备碳罐, 但受制于碳罐用活性炭吸附能力有限, 燃油挥发造成的损失仍然巨大。为加强机动车排放污染物控制, 响应国家打赢蓝天保卫战的号召^[3], 生态环境部颁发了轻型车排放法规, 即国六排放标准^[4], 于 2020 年 7 月 1 日起在全国范围内实施。受此影响, 汽车燃油蒸发有效控制及回收成为研究热点。汽车碳罐作为燃油蒸发排放污染物控制系统的关键零部件之一, 正面临升级换代, 迫切需要研发高性能的汽车碳罐用活性炭。

汽车碳罐用活性炭特指装填于汽车碳罐的活性炭, 用于吸附化油器、缸等处挥发出的汽油蒸气, 以防止燃油挥发并污染大气环境。活性炭性能对碳罐工作能力有决定性影响。然而, 此类活性炭的相关研究却报道较少, 主要原因是该产品门槛较高、研发难度大, 且难于打破大企业的垄断壁垒。目前, 国内使用的此类活性炭主要依赖进口。20 世纪 90 年代, 美国美德维实伟克公司报

收稿日期: 2020-04-17; 录用日期: 2020-08-20

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(2017YFD0601006)

道了采用磷酸活化经浸渍、低温处理、成型、活化制备颗粒活性炭的方法^[5-9]。该方法所制备产品的丁烷工作容量 (butane work capacity, BWC_v , v 表示本文中涉及的 BWC 均为体积工作容量) 较高, 但其预处理时间较长, 需要 20~70 h, 因而不利于产品的连续生产。国内学者对该方法进行了改进, 但制备周期仍大于 10 h, 且高温活化时间过长, 能耗较大^[10]。朱光真等^[11]通过在制备过程中加入 6% 的浓硫酸催化木屑解聚, 使活性炭的 BWC_v 从 $119 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 提高至 $144 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 但硫酸的使用造成了设备腐蚀和环境污染, 后续治理成本较高。贺德留^[12]研究了活化气氛对活性炭丁烷吸附性能的影响, 发现活化气氛为二氧化碳时制备的活性炭丁烷工作容量高, 丁烷持附性低。活性炭 BWC_v 受孔径影响较大, 丁烷吸附的理想孔径为微孔上限和中孔下限^[13-14]。刘晓敏等^[15]发现, 孔径分布为 1.2~6.0 nm 的孔容积高的活性炭 BWC_v 高。

本课题组从提高活性炭有效吸附孔径和表观密度的角度出发, 通过烘焙提质、粒度调控对原料进行预处理, 并采用真空捏合、模孔设计等工艺过程, 改进了传统磷酸活化法制备活性炭的方式, 以期制备高 BWC_v 、高强度的活性炭产品, 满足国六排放标准下碳罐用活性炭 TGZ1500 指标^[16]要求, 实现对进口同类活性炭的替代。

1 材料与方法

1.1 实验材料

杉木屑 (江西天美生物科技有限公司提供); 固定碳 18.06%、挥发分 81.20%、水分 3.27%、灰分 0.74%。磷酸 (质量分数 85%)、碘、亚甲基蓝均为分析纯, 正丁烷 (纯度大于 95%)。一种磷酸活化法生产的商用活性炭 (江西天美生物科技有限公司提供, 碘吸附值 $860 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 亚甲基蓝吸附值 $232.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, BWC_v 为 $121 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)。

1.2 活性炭的制备

将杉木屑分别在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥和 200 、 250 、 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 下烘焙处理 180 min, 并标记为 Dry- $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 、Trf- $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 、Trf- $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 、Trf- $300 \text{ }^\circ\text{C}$; 将处理后的杉木屑破碎至需要的尺寸并按照一定浸渍比与磷酸均匀混合, 充分搅拌后, 使用真空捏合机在 $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 下真空捏合一定时间; 捏合后将样品置于自制油压成型设备 (压力 16 t) 中制成柱状颗粒; 使柱状颗粒在 $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 下硬化 3 h, 再转移至高温炉中进行活化; 活化一定时间后冷却至室温, 用去离子水洗涤至 pH 为 5~7; 再于 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干后, 即得成品活性炭, 待测。

1.3 活性炭性能测试与表征

碘吸附值 (后文简称为 I_v)、亚甲基蓝吸附值 (后文简称为 MB_v)、强度分别根据国标 GB/T 12496.8-2015、GB/T 12496.10-1999、GB/T 12496.6-1999 的标准方法来测定, 用以表征活性炭微孔和中孔的发达程度^[17-18]及使用寿命。 I_v 和 MB_v 的测定通过单位质量活性炭所能吸附碘液/亚甲基蓝溶液中碘/亚甲基蓝的最大质量计算; 强度测定则是将活性炭置于含有钢球的钢筒中, 通过转动摩擦, 筛去受到破坏的活性炭粉末, 求出保留颗粒质量分数后得到。丁烷工作容量 (BWC_v) 和丁烷持附性 (butane retentivity, BR_v) 根据 GB/T 20449-2006 中的标准方法来测定, 用以表征活性炭对丁烷的吸附和脱附能力^[4, 16, 19]; 采用 Van Soest 方法测定原料中木质素、半纤维素、纤维素的含量; 使用 S3400N-I 型扫描电子显微镜, 观察原料烘焙前后表面形貌, 样品经喷金处理后在电压 15 kV 下放大 1 000 倍进行观察; 采用 D8 Focus X-ray 衍射仪测定活性炭的衍射图, 分析条件为辐射波长为 0.154 nm, 扫描范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$, 扫描速度为 $0.1(^\circ)\cdot\text{s}^{-1}$; 使用 ASAP2460 型全自动比表面积分析仪测定活性炭的比表面积、孔径分布、孔容等, 比表面积由 BET 法计算得出, 孔容积、孔径分布采用密度函数理论 (density functional theory, DFT) 进行分析。

2 结果与分析

2.1 烘焙预处理的影响

2.1.1 烘焙对活性炭性能的影响

烘焙是在一定温度下脱除生物质中水分及惰性含氧物质的过程,常用于生物质存储和提高热值^[20]。通过烘焙处理制备活性炭的研究目前较少。在原料粒度小于0.2 mm、浸渍比1.5:1、真空捏合时间60 min、活化温度500 ℃、活化时间120 min的条件下,分别研究了不同烘焙温度对活性炭吸附性能的影响,结果见表1。由表1可知,原料经烘焙处理后制得活性炭的 I_v 、 MB_v 、 BWC_v 均高于仅进行烘干处理制备的活性炭,且随着烘焙温度的升高,活性炭 I_v 、 MB_v 、 BWC_v 呈现先提高后下降的趋势,其中,Trf-250 ℃活性炭产品的吸附性能最好。活性炭的强度随烘焙温度的提高呈小幅下降趋势,得率则相反,这可能与烘焙过程中水分、酯类、半纤维素的分解有关。考虑到烘焙对活性炭强度、得率影响较小,确定Trf-250 ℃条件来制备活性炭,以保证其产品吸附吸能。

2.1.2 烘焙对原料纤维素、半纤维素和木质素含量的影响

为探究烘焙工艺提高活性炭性能的原因,研究了烘焙对原料半纤维素、木质素、纤维素质量分数的影响,结果见表2。由表2可知,原料中半纤维素、纤维素质量分数随烘焙温度的提高不断降低,半纤维素在250 ℃时基本分解完全,而纤维素在300 ℃时才能大部分分解。由于半纤维素和纤维素的不断分解,木质素的质量分数随烘焙温度的提高而不断提高。对比不同烘焙温度处理对原料中半纤维素、木质素、纤维素质量分数与活性炭性能的影响,发现两者存在密切关联。已有研究^[21]表明,木质素质量分数的提高有利于增加活性炭的中大孔。Trf-250 ℃木质素质量分数提高至51.49%时,所制备活性炭的 MB_v 、 BWC_v 明显提高。说明活性炭中孔结构增加了,这可能与半纤维素被去除后木质素含量增加有关。同时,半纤维素的去除,破坏了纤维素和木质素的连接,进而导致细胞壁被破坏^[22],为浸渍过程中活化剂的渗透提供了通道,也是此温度下制备活性炭性能较高的原因之一。

2.1.3 烘焙对原料表面形貌的影响

在烘焙过程中,伴随着半纤维素、木质素、纤维素不同程度的分解,使原料表面孔隙结构有一定发展^[23]。研究了烘焙对活性炭表面形貌的影响,结果见图1。对比表面形貌可知,Dry-100 ℃表面粗糙、细小颗粒较多,部分孔为半闭合状态;Trf-200 ℃孔完全打开,表面细小颗粒减少,光滑度提高。当烘焙温度从200 ℃提高至250 ℃时,原料原生孔(交叉场纹孔)由圆形明显变为椭圆形,每排孔间距变小,且两排孔之间产生裂缝。这说明烘焙过程中温度的升高造成了原料收缩,原生孔受到挤压后变形;而新孔和裂缝的产生有利于磷酸渗透入原料内部,增加了原料和磷酸的接触面积,使制得的活性炭吸附性能提高。当烘焙温度提高至300 ℃时,原料进一步收缩,Trf-

表1 烘焙对活性炭性能的影响

Table 1 Effects of torrefaction on the properties of activated carbon

样品	I_v ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	MB_v ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	BWC_v ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	强度/%	得率/%
Dry-100 ℃	872	232.5	117	93.6	33.5
Trf-200 ℃	990	265	136	93.2	33.7
Trf-250 ℃	1028	270	152	92.4	34.6
Trf-300 ℃	936	247.5	129	92.1	35.1

表2 烘焙对原料纤维素、半纤维素和木质素质量分数的影响

Table 2 Effect of torrefaction on the content of cellulose, hemicellulose and lignin in raw materials

样品	纤维素/%	木质素/%	半纤维素/%
Dry-100 ℃	54.29	31.46	20.16
Trf-200 ℃	51.55	36.02	15.42
Trf-250 ℃	46.92	51.49	0.04
Trf-300 ℃	3.15	96.51	0.04

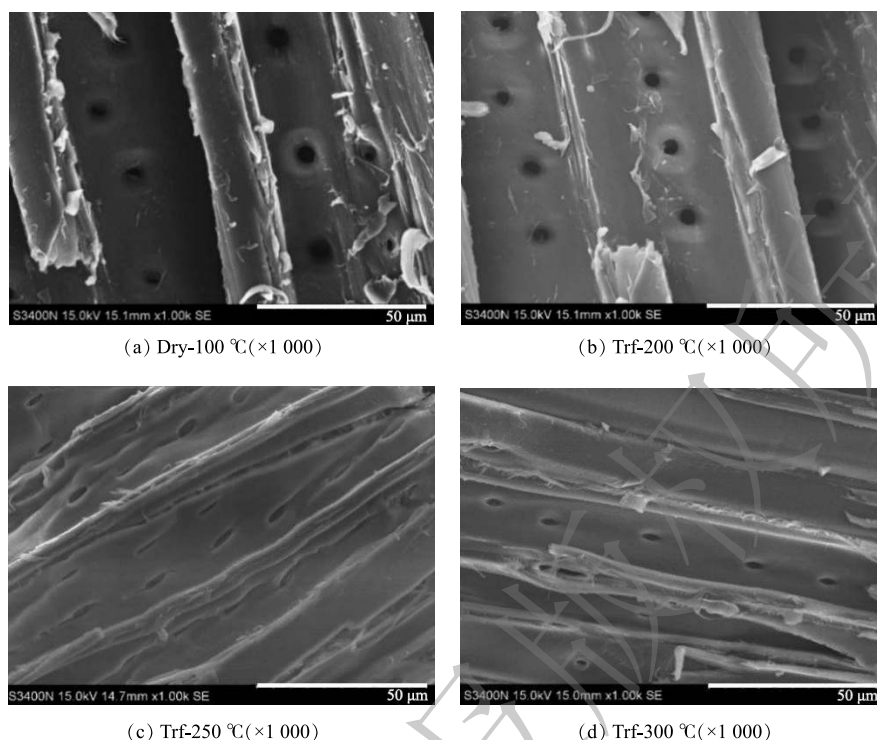


图 1 烘焙后的扫描电镜图

Fig. 1 Scanning electron micrograph after torrefaction

300 °C 产品的孔和裂隙不同程度地减少，导致制得的活性炭吸附性能有所下降。

2.1.4 烘焙对原料微晶结构的影响

烘焙在导致原料部分降解的同时，也会对纤维素的结晶度产生影响。通过 XRD 研究了不同烘焙温度引起原料微晶结构的变化，结果如图 2 所示。由图 2 可知，烘焙温度低于 250 °C 时，样品 16°、22°、34° 都有代表纤维素晶体的 (101)、 $10\bar{1}$ 、(002) 和 (040) 晶面，Trf-250 °C 峰值明显高于 Dry-100 °C 和 Trf-200 °C，说明 Trf-250 °C 纤维素的结晶度提高^[24-25]。这可能是

由于半纤维素在烘焙过程中最先降解，导致纤维素相对含量提高，进而引起结晶度提高^[26]。Trf-300 °C 在 24°、42° 出现代表石墨化微晶碳的 (002) 衍射峰和 (100) 衍射峰，说明该烘焙温度下纤维素结晶区已被破坏，转化为无定形态，原料已炭化。原料炭化导致其与活化剂磷酸反应减弱，这可能也是导致 Trf-300 °C 制备活性炭吸附性能下降的原因之一。

2.2 对材料粒度的调控

2.2.1 对原料粒度的调控

烘焙处理使原料细胞壁强度降低，可磨性提高^[27]，为原料粒度调控创造了条件。在经 250 °C 烘焙后，对原料进行破碎筛分，研究了原料粒度对制得活性炭性能的影响，结果见表 3。由表 3 可知，随着原料粒度的减小，成型活性炭的强度、表观密度则不断提高， I_v 、 MB_v 和 BWC_v 也呈整体增加趋势。随着粒度的减小，磷酸通过扩散进入原料内部的距离缩短，原料吸酸率增大^[28]，磷酸

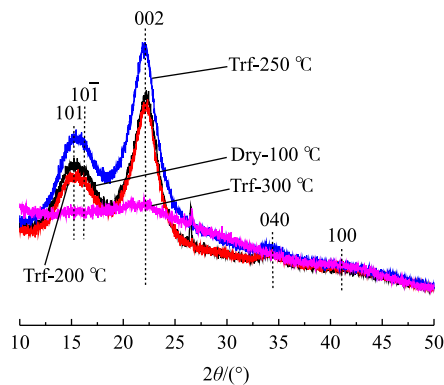


图 2 烘焙后的 X-射线衍射图

Fig. 2 X-ray diffraction after torrefaction

与原料充分接触反应加速了原料物质形态结构的解离和热解,有利于孔结构的发展,使得活性炭的 I_v 、 MB_v 和 BWC_v 有所增加。另外,粉碎处理还会破坏原料中纤维素的结晶度,增加原料孔隙率^[29],也起到增加活化剂渗透、提高活性炭性能的作用;另一方面,原料经粉碎筛分后,颗粒间距减小,颗粒间作用力增大,挤压后强度更高和表观密度更大。粒度小于0.2 mm的原料制得活性炭表观密度为 $0.413 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$,大于标准规定的 $0.350 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ^[19]。继续减小粒度,会增加研磨成本,因而不利于工业化推广。

2.2.2 对活性炭粒度的调控

由于新标准中碳罐用柱状活性炭粒度指标以2~2.5 mm为主^[19],考虑到挤压后成型料在干燥固化和高温活化过程中会收缩,故成型模具孔径的选择十分重要。分别研究了孔径为2~4 mm模具制得活性炭的粒度,结果见表4。由表4可知,随着模具孔径的增加,制备的活性炭粒度和表观密度随之增加,孔径2.5 mm模具制备的活性炭粒度集中分布于2.0~2.4 mm,表观密度 $0.413 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 亦可满足标准要求,因此选择孔径为2.5 mm的模具进行活性炭制备。

2.3 浸渍比的影响

浸渍比是影响活性炭性能的重要因素。浸渍比在一定范围内的增加,会使磷酸占据更多潜在活化位点,有利于活化阶段造孔作用。然而,磷酸使用过量又会与原料间形成隔离层,阻碍活化作用的深入进行^[30]。原料经烘焙调控(250 ℃)和粒度调控(<0.2 mm)后,在真空捏合时间60 min、磷酸活化温度500 ℃、磷酸活化时间120 min条件下,研究了不同浸渍比对所制活性炭性能的影响,结果见表5。由表5可知,活性炭的 I_v 、 MB_v 、 BWC_v 随浸渍比的提高而增加,强度和得率随浸渍比的提高而降低。当浸渍比从1.0:1变为1.5:1时,活性炭的 I_v 、 MB_v 、 BWC_v 都明显提高, MB_v 相比于 I_v 提高的更多,说明较大浸渍比有利于中孔生成^[31]。当浸渍比为2.0:1时,活性炭 I_v 、 MB_v 、 BWC_v 变化不大,而强度下降明显。这是由于多余的磷酸在漂洗过程中被洗去留下较大空腔,造成颗粒间接触降低,导致活性炭强度下降^[32]。由于磷酸能与生物高分子发生交联反应,产生具有阻燃作用的磷酸酯键^[33],降低了烧蚀反应,因而浸渍比提高,活性炭的得率有所提高。对比吸

表3 原料粒度对活性炭性能的影响

Table 3 Effects of particle size on the properties of activated carbon

原料粒度/ mm	I_v / ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	MB_v / ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	BWC_v / ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	强度/ %	表观密度/ ($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)
0.5~2	863	217.5	123	88.0	0.373
0.2~0.5	946	255	134	91.3	0.404
<0.2	1 028	270	152	92.4	0.413

表4 模具孔径对活性炭粒度的影响

Table 4 Effects of mold aperture on the particle size of activated carbon

模具孔径/mm	活性炭粒度/mm	表观密度/($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)
4	2.9~3.6	0.368
3	2.2~2.7	0.400
2.5	2.0~2.4	0.413
2	1.6~1.9	0.419

表5 不同制备条件对活性炭性能的影响

Table 5 Effects of different preparation conditions on the properties of activated carbon

制备条件	I_v / ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	MB_v / ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	BWC_v / ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	强度/ %	得率/ %
浸渍比1.0:1	953	240	128	93.5	32.1
浸渍比1.5:1	1 028	270	152	92.4	34.6
浸渍比2.0:1	1 055	277.5	155	91.6	37.2
真空捏合时间0 min	897	225	129	87.9	35
真空捏合时间30 min	986	255	137	91.2	35.2
真空捏合时间60 min	1 028	270	152	92.4	34.7
真空捏合时间90 min	990	262.5	145	92.7	34.3
活化温度400 ℃	1 043	270	149	86	50.2
活化温度450 ℃	1 074	277.5	157	90.3	44.5
活化温度500 ℃	1 028	270	152	92.4	34.6
活化温度550 ℃	985	262.5	141	92.9	30.4
活化时间60 min	971	262.5	141	91.8	43.7
活化时间120 min	1 028	270	152	92.4	34.6
活化时间180 min	1 003	270	150	92.6	31

附性能，浸渍比对活性炭强度和得率的影响较大，故浸渍比优选为 1.5:1。

2.4 真空捏合时间的影响

在浸渍比为 1.5:1、磷酸活化温度 500 °C、磷酸活化时间 120 min 的条件下，研究了不同真空捏合时间对制备活性炭性能的影响，结果见表 5。由表 5 可知，真空捏合 30 min 时，活性炭的 I_v 、 MB_v 、 BWC_v 及强度显著提高，并在真空捏合 60 min 时达到最大。这是由于真空捏合使物料间空气被排出，有利于磷酸渗透并与原料充分接触反应；同时，物料间的空气被排出后，物料结合得更加密实，成型效果更好，活性炭强度随之提高。但随着捏合时间延长 (90 min)，捏合过程产生的焦油量增加。虽然焦油量的增加有利于活性炭强度的提高，但较多的焦油会堵塞活性炭的部分孔隙，造成活性炭 I_v 、 MB_v 、 BWC_v 下降。真空捏合时间对活性炭得率影响较小。这是由于捏合温度相比活化温度要低很多，原料组分热分解较少。真空捏合 60 min 时，活性炭 I_v 为 1 028 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 MB_v 为 270 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 BWC_v 为 152 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，为最优实验条件。

2.5 活化温度的影响

在浸渍比为 1.5:1、真空捏合时间 60 min、磷酸活化时间 120 min 的条件下，研究了不同磷酸活化温度对制备活性炭性能的影响，结果见表 5。由表 5 可知，活性炭的 I_v 、 MB_v 、 BWC_v 随活化温度的提高先增加后降低。这是由于活化温度较低时，活化反应不充分，活性炭孔结构还不发达；而活化温度过高，造成碳孔结构坍塌或磷酸盐结构降解，活性炭的孔结构遭到破坏，导致活性炭 I_v 、 MB_v 、 BWC_v 降低^[34-35]。活化温度升高有利于活性炭强度提高。400~450 °C 时，活性炭强度提高较大，由 86.0% 提高至 90.3%；500~550 °C 活性炭的强度提高较小，这可能与高温下磷酸催化木质纤维生成小分子缩聚成的交联网状结构减少有关。在活化过程中，随着温度不断升高，构成活性炭的骨架结构随之发生断裂、炭物质被过度烧蚀，导致得率降低。当温度为 500 °C 时，制得活性炭的 I_v 、 MB_v 、 BWC_v 较好，强度提高较大，得率下降较小，故最优活化温度为 500 °C。

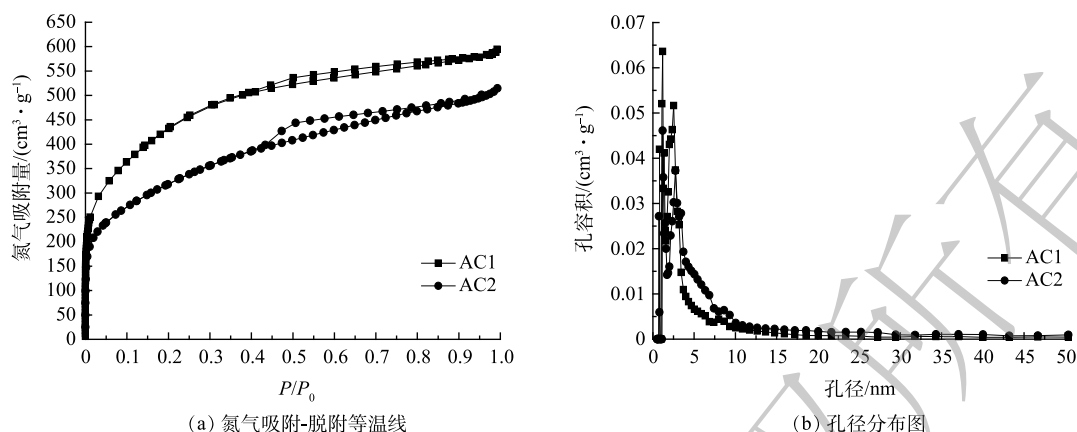
2.6 活化时间的影响

在浸渍比为 1.5:1、真空捏合时间 60 min、磷酸活化温度 500 °C 的条件下，研究了不同磷酸活化时间对制备活性炭性能的影响，结果见表 5。由表 5 可知，活性炭的 I_v 、 MB_v 、 BWC_v 随磷酸活化时间的延长而增加，强度、得率随磷酸活化时间的延长而降低。这是由于在活化过程中，较长的活化时间更有利于磷酸溶液与原料的充分反应，促进孔隙结构的生成；但随着活化过程的进一步延长，磷酸侵蚀作用亦随之增强，炭烧失增加，强度和得率逐渐降低。有报道显示，活化时间延长还会使部分微孔转化为中孔^[36]，这一点可通过活性炭 I_v 下降得以证明。在磷酸活化时间为 120 min 时，制得的活性炭 I_v 、 MB_v 、 BWC_v 较好，强度和得率下降较少，故磷酸活化时间优选为 120 min。

2.7 活性炭孔结构的表征

根据上文第 2.1~2.6 节的分析结果，对最优实验条件下 (烘焙温度 250 °C、粒度 <0.2 mm、浸渍比 1.5:1、真空捏合时间 60 min、活化温度 500 °C、活化时间 120 min) 制得的活性炭 (标记为 AC1) 和商用活性炭 (标记为 AC2) 进行了孔结构表征，氮气吸附-脱附等温线和孔径分布图见图 3。

由图 3(a) 可知，AC1 和 AC2 的吸附等温线均为 IV 型^[37]。在 $P/P_0 > 0.4$ 时出现的滞后回环表明 AC1 和 AC2 均具有一定数量的中孔。在同一相对压力下，AC1 的 N_2 吸附容量明显高于 AC2，说明 AC1 具有更大的 BET 比表面积。由图 3(b) 可知，AC1 和 AC2 的孔径集中分布于 10 nm 内，1.2~1.6 nm 处的微孔分布密集，与活性炭具有较高 I_v 和 MB_v 相符；2~4 nm 处的中孔大量存在，与等温线出现明显滞后回环相符。对于 <3 nm 的孔径，AC1 的孔容积高于 AC2，而孔径 >3 nm 后结果正好相反。这说明烘焙提质和粒度调控可使 >3 nm 的中孔转变为更小的孔，而活性炭对丁烷的吸附能力变强可能与小于 3 nm 的孔增多有关。经计算，AC1 和 AC2 的孔结构参数见表 6。AC2 的比表面积和总孔容积对比 AC1 小许多，这可能与其中孔容积较大 ($0.391 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$) 且小于 3 nm 孔占比较



(a) 氮气吸附-脱附等温线

(b) 孔径分布图

图3 活性炭氮气吸附-脱附等温线和孔径分布图

Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distribution curves

表6 活性炭的基本参数

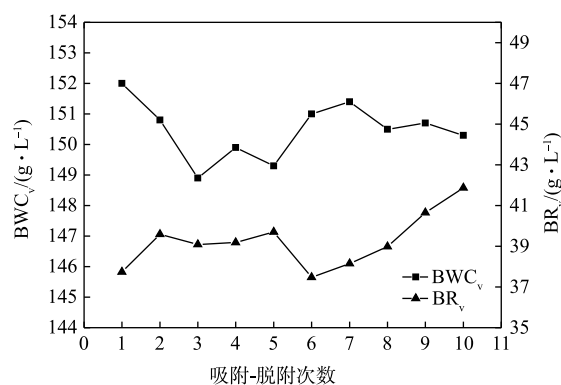
Table 6 Basic characteristics of activated carbon

样品	BET比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm	微孔孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	中孔孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	<3 nm孔的 孔容占比/%	1.2~6 nm孔的 孔容占比/%
AC1	1 547.63	0.792	2.38	0.338	0.390	74.30	74.34
AC2	1 143.14	0.666	2.68	0.269	0.391	66.47	65.03

小有关。同时,根据文献^[15]提出的影响活性炭丁烷工作吸附能力的有效孔径范围,列出了AC1、AC2的孔径为1.2~6 nm的孔占比,发现AC1有效孔径比例比AC2高14.32%,表明AC1的孔径分布更有利于丁烷吸附。

2.8 活性炭的循环稳定性

由于汽车碳罐用活性炭在使用过程中需要反复吸气和脱气,故要求制得的活性炭具有较高的循环稳定性。循环实验中,按照国标(GB/T 20449-2006)在活性炭吸附丁烷气体饱和后通过氮气吹扫再生,重复测量10次,通过吸附-脱附次数对活性炭 BWC_v 和 BR_v 的影响表征活性炭的循环稳定性,结果见图4。由图4可知,活性炭的 BWC_v 随吸附-脱附次数的增加呈整体下降趋势,但下降过程没有规律性;吸附-脱附10次后,活性炭 BWC_v 从 $150.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,降幅为1.12%。活性炭 BR_v 随吸附-脱附次数的增加有所增加。吸附-脱附10次后,活性炭 BR_v 从3.77%增至4.19%,变化较小,且远低于标准中 BR_v (<18%)的指标。吸附-脱附次数的增加会导致活性炭孔隙内的丁烷残留增多,这是导致活性炭 BWC_v 下降和 BR_v 上升的原因。本研究中制备的活性炭AC1在吸附-脱附10次后,仍能保持良好的循环稳定性,这与活性炭具有合理的孔径分布密切相关。

图4 活性炭 BWC_v 、 BR_v 与吸附-脱附次数的关系Fig. 4 Relationships between BWC_v , BR_v and adsorption-desorption times of activated carbon

3 结论

1) 活性炭原料经 250 °C 烘焙去除了半纤维素, 增加了木质素的比例。烘焙提质可使原料表面孔数量增加, 纤维素的结晶区受到破坏, 使活化剂能通过孔道渗透进原料内部并进行反应, 从而有效提高活性炭的 I_v 、 MB_v 和 BWC_v 。

2) 烘焙提质可降低活性炭原料细胞壁强度, 有利于原料破碎。优选粒度小于 0.2 mm 的原料来制备活性炭, 目数的增加有利于提高活性炭的表观密度, 进而提高活性炭的 BWC_v 。较大的目数使原料颗粒间距减小, 颗粒间作用力增大, 成型后的活性炭有更高的强度。为使制备的活性炭粒径在标准规定范围内, 成型时选择孔径为 2.5 mm 的模具。

3) 活性炭原料经烘焙提质和粒度调控后, 采用磷酸活化制备的成型活性炭的吸附性能、强度和表观密度都显著提高。在优选实验条件下制得的活性炭, 可达到碳罐用活性炭 TGZ1500 指标要求, 可实现对进口同类活性炭的替代。

4) 活性炭的丁烷吸附-脱附性能与活性炭的孔结构分布密切相关。所制活性炭 AC1 孔径小于 3 nm 的孔占总孔容的 74.30%, 孔径为 1.2~6 nm 的孔占比高于常规方法制备的活性炭。孔径分布的改变与烘焙后原料有较高的木质素含量和采用较高的活化温度有关。

5) 合理的孔径分布是活性炭有足够吸附能力的保证, 又使丁烷能从孔道内脱附出来。通过 10 次吸附-脱附实验发现, AC1 的 BWC_v 和 BR_v 变化较小, 循环稳定性较好。

参考文献

- [1] 中华人民共和国交通运输部. 2019年上半年全国机动车保有量达3.4亿辆[EB/OL]. [2020-04-10]. http://www.mot.gov.cn/guowuyuanxinxi/201907/t20190704_3221036.html, 2019-07-04.
- [2] 秦昊, 周维, 王雷, 等. 基于国六法规的燃油系统蒸发排放解决方案[J]. 汽车实用技术, 2018, 44(10): 56-58.
- [3] 中华人民共和国生态环境部. 国务院关于印发打赢蓝天保卫战三年行动计划的通知[EB/OL]. [2020-04-10]. http://zfs.mee.gov.cn/gz/bmhb/gwygf/201807/t20180705_446146.shtml, 2018-07-04.
- [4] 中华人民共和国生态环境部, 国家质量监督检验检疫总局. 轻型汽车污染物排放限值及测量方法(中国第六阶段): GB 18352.6-2016[S]. [2020-04-10]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016.
- [5] TOLLES E D, DIMITRI M S, MATTHEWS C C. High activity, high density activated carbon: U. S. Patent 5204310[P]. 1993-04-20.
- [6] DIMITRI M S. Preparation for high activity, high density carbon: U. S. Patent 5304527[P]. 1994-04-19.
- [7] MATTHEWS C C, TOLLES E D. Preparation for high activity, high density carbon: U. S. Patent 5276000[P]. 1994-01-04.
- [8] YAN Z Q, MCCUE J C, TOLLES E D. Preparation of high activity, high density activated carbon with activatable binder: U. S. Patent 5538932[P]. 1996-07-23.
- [9] MCCUE J C, YAN Z Q, TOLLES E D. Method of preparation of gasoline vapor adsorptive activated carbon: U. S. Patent 5324703[P]. 1994-06-28.
- [10] 林鹏. 木质车用活性炭及其制备方法: ZL03125474.8[P]. 2004-09-15.
- [11] 朱光真, 邓先伦, 刘晓敏. 催化活化法制备高丁烷工作容量颗粒活性炭[J]. 功能材料, 2011, 42(S5): 884-887.
- [12] 贺德留. 磷酸法活化气氛对活性炭丁烷工作容量的影响[J]. 河南林业科技, 2015, 35(3): 18-20.
- [13] 樊亚娟, 张双全, 姚国富, 等. 吸附汽油蒸气活性炭的制备研究[J]. 中国矿业大学学报, 2005, 34(6): 817-820.

- [14] ALLEN J L, GATZ J L, EKLUND P C. Applications for activated carbons from used tires: Butane working capacity[J]. *Carbon*, 1999, 37(9): 1485-1489.
- [15] 刘晓敏, 邓先伦, 朱光真, 等. 活性炭的物理性质与丁烷工作容量的关系[J]. *东北林业大学学报*, 2011, 39(10): 107-109.
- [16] 中华人民共和国国家林业和草原局, 全国林化产品标准化技术委员会. 燃油蒸发排放控制碳罐用颗粒活性炭: LY/T 2864-2017[S]. 北京: 中华人民共和国国家林业和草原局, 2019.
- [17] 高尚愚, 周建斌, 左宋林, 等. 碘值、亚甲基蓝及焦糖脱色力与活性炭孔隙结构的关系[J]. *南京林业大学学报*, 1998, 22(4): 23-26.
- [18] 徐慧敏, 何国富, 刘伟, 等. H_3PO_4 活化制备喜旱莲子草基活性炭及性能表征[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(6): 2761-2766.
- [19] American Society of Testing Materials Standard. Test method for determination of butane working capacity of activated carbon: D5228-2016[S]. London: IHS Markit, 2016.
- [20] 陈应泉, 杨海平, 朱波, 等. 农业秸秆烘焙特性及其产物能源特性的影响[J]. *农业机械学报*, 2012, 43(4): 75-82.
- [21] 王洋, 刘守新. 木质素对 H_3PO_4 法活性炭孔隙结构的影响[J]. *林产化学与工业*, 2011, 31(3): 33-38.
- [22] 马承愚, 杨超, 古丽戈娜, 等. 磷酸法制备杏核壳活性炭及对Cr(VI)的吸附[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(8): 3223-3227.
- [23] 陈青, 周劲松, 刘炳俊, 等. 烘焙预处理对生物质气化工工艺的影响[J]. *科学通报*, 2010, 55(36): 3437-3443.
- [24] 龚春晓. 不同粉碎预处理方式对烘焙松木屑的影响[D]. 北京: 中国农业大学, 2016.
- [25] MA Z, YANG Y, MA Q, et al. Evolution of the chemical composition, functional group, pore structure and crystallographic structure of bio-char from palm kernel shell pyrolysis under different temperatures[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017, 127: 350-359.
- [26] ZHENG A, ZHAO Z, CHANG S, et al. Comparison of the effect of wet and dry torrefaction on chemical structure and pyrolysis behavior of corncobs[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 176: 15-22.
- [27] ARIAS B, PEVIDA C, FERMOSE J, et al. Influence of torrefaction on the grindability and reactivity of woody biomass[J]. *Fuel Processing Technology*, 2008, 89(2): 169-175.
- [28] 田小云, 董寅生, 杨嘉楠, 等. 原料粒径与含水率对磷酸法活性炭性能的影响[J]. *林产化学与工业*, 2016, 36(6): 93-99.
- [29] WANG Z, MCDONALD A G, WESTERHOF R J M, et al. Effect of cellulose crystallinity on the formation of a liquid intermediate and on product distribution during pyrolysis[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 100: 56-66.
- [30] LIU Q S, ZHENG T, WANG P, et al. Preparation and characterization of activated carbon from bamboo by microwave-induced phosphoric acid activation[J]. *Industrial Crops & Products*, 2010, 31(2): 233-238.
- [31] PRAHAS D, KARTIKA Y, INDRASWATI N, et al. Activated carbon from jackfruit peel waste by H_3PO_4 chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 140(1/2/3): 32-42.
- [32] 林冠烽. 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.
- [33] ROSAS J M, RUIZ-ROSAS R, RODRÍGUEZ-MIRASOL J, et al. Kinetic study of the oxidation resistance of phosphorus-containing activated carbons[J]. *Carbon*, 2012, 50(4): 1523-1537.
- [34] YANG R, LIU G, XU X, et al. Surface texture, chemistry and adsorption properties of acidblue 9 of hemp (*Cannabis sativa* L.) bast-based activated carbon fibers prepared by phosphoric acid activation[J]. *Biomass Bioenergy*, 2011, 35(1): 437-445.
- [35] 杨丹, 刘永军, 张弛, 等. 长柄扁桃核壳活性炭的制备及表征[J]. *环境工程学报*, 2013, 7(12): 415-419.

- [36] ZUO S, YANG J, LIU J, et al. Significance of the carbonization of volatile pyrolytic products on the properties of activated carbons from phosphoric acid activation of lignocellulosic material[J]. *Fuel Processing Technology*, 2009, 90(7/8): 994-1001.
- [37] ROUQUEROL J, AVNIR D, FAIRBRIDGE C W, et al. Recommendations for the characterization of porous solids[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1994, 66(8): 1739-1758.

(责任编辑: 靳炜)

Preparation of activated carbon with high butane work capacity for automobile carbon canister by phosphoric acid activation

XU Wei, LIU Junli*, YING Hao, SUN Kang, GUO Qi, ZHANG Yanping

Institute of Chemical Industry of Forest Products, Chinese Academy of Forestry; National Engineering Lab. for Biomass Chemical Utilization; Key Lab. of Forest Chemical Engineering, National Forestry and Grassland Administration; Key Lab. of Biomass Energy and Material, Jiangsu Province; Jiangsu Co-Innovation Center of Efficient Processing and Utilization of Forest Resources, Nanjing 210042, China

*Corresponding author, E-mail: liujunli1974@126.com

Abstract To meet the requirements of the China's stage 6 vehicle emission standards, high butane working capacity formed activated carbon was prepared with sawdust as raw material and phosphoric acid as activator. The sawdust was pretreated by torrefaction-upgrading and particle size control. Vacuum kneading, mold hole design, high temperature activation and other processes were used to produce the activated carbon. The effects of torrefaction temperature, particle size of raw materials, impregnation ratio, vacuum kneading time, activation temperature and activation time on the properties of activated carbon were investigated. Results showed that the properties of activated carbon could be significantly improved when the raw materials were torrefied at 250 °C, crushed to a particle size less than 0.2 mm and molded by a mold with a pore diameter of 2.5 mm. The requirements by the TGZ1500 index of activated carbon for automobile carbon canister can be met with a impregnation ratio of 1.5:1, vacuum kneading time of 60 min, activation temperature of 500 °C and activation time of 120 min. Under these conditions, iodine adsorption value of the prepared activated carbon was 1 028 mg·g⁻¹, and the optimized properties were obtained including methylene blue adsorption value of 270 mg·g⁻¹, strength of 92.4%, butane work capacity of 152 g·L⁻¹, and BET specific surface area of 1 548 m²·g⁻¹.

Keywords activated carbon; torrefaction-upgrading; phosphoric acid activation; butane work capacity