



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103288084 A

(43) 申请公布日 2013.09.11

(21) 申请号 201310227595.X

(22) 申请日 2013.06.07

(71) 申请人 上海交通大学

地址 200240 上海市闵行区东川路 800 号

(72) 发明人 邹亚娟 许实 赖奕坚

(74) 专利代理机构 上海交达专利事务所 31201

代理人 王毓理 王锡麟

(51) Int. Cl.

*G01B 31/12* (2006.01)

*B01J 20/20* (2006.01)

*B01J 20/30* (2006.01)

*B01D 15/08* (2006.01)

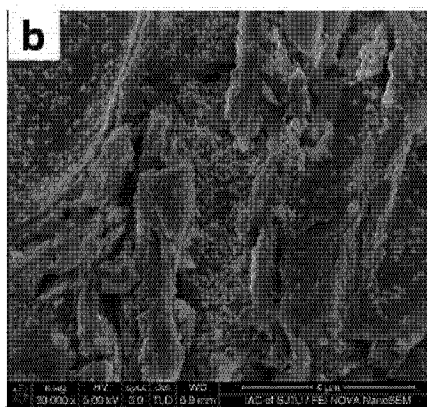
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

### (54) 发明名称

常压制备改性活性炭的方法

### (57) 摘要

一种常压制备改性活性炭的方法,通过将烘干后的秸秆与醋酸钙溶液混合反应得到一阶前驱体,并进一步将一阶前驱体和氯化锌溶液混合反应得到二阶前驱体并最终经烧结后得到块状活性炭。本发明以农业废弃物秸秆为原料,醋酸钙和氯化锌为活化剂,常压下,经热处理一步合成改性活性炭。



1. 一种常压制备改性活性炭的方法,其特征在于,通过将烘干后的秸秆与醋酸钙溶液混合反应得到一阶前驱体,并进一步将一阶前驱体和氯化锌溶液混合反应得到二阶前驱体并最终经烧结后得到块状活性炭。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征是,所述的秸秆是指:经洗净后75℃烘干并粉碎过200目筛的秸秆粉末。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征是,所述的一阶前驱体通过将秸秆粉末与醋酸钙溶液混合,超声混匀,室温浸渍3h,烘箱180℃烘干样品,保持1h后制备得到。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征是,所述的醋酸钙溶液的质量百分比浓度为10%,浸渍比为每克秸秆粉末1-3mL醋酸钙溶液。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征是,所述的二阶前驱体通过将一阶前驱体与氯化锌溶液混合,超声混匀,室温浸渍3h,110℃烘至粘稠状后制备得到。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征是,所述的氯化锌溶液的质量百分比浓度为10%,浸渍比为每克秸秆粉末10-20mL氯化锌溶液。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征是,所述的烧结是指:将二阶前驱体置于加盖坩埚内,并于马弗炉升温至700℃,保持1h,自然冷却至室温后得到块状活性炭。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征是,所述的块状活性炭优选经研磨洗涤制成活性炭粉末,具体为:将块状活性炭转移至烧杯中,研磨成粉末状,加入去离子水煮沸洗涤,过滤烘干,收集活性炭粉末。

9. 根据上述任一权利要求所述方法制备得到的改性活性炭,其比表面积为 $324\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \sim 820\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

10. 一种根据权利要求1-9中任一所述方法制备得到的改性活性炭的应用,其特征在于,所述应用是指:用于对水溶液中磷元素进行直接吸附。

## 常压制备改性活性炭的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及的是一种活性炭生产技术领域的方法,具体是一种以有机质为原料的常压制备改性活性炭的方法。

### 背景技术

[0002] 活性炭是一种具有高度发达孔隙结构和极大比表面积的炭材料,广泛用于废水处理、溶剂回收、食品饮料提纯、载体、医药、黄金提取等领域。近年来,有机质因其价格低廉、含碳率高、材料易得、原料充足且绿色无毒,成为活性炭制备的重要原材料。有效地利用废弃有机质生产活性炭,不仅可节约资源且有利于保护生态环境。

[0003] 有机质制备活性炭的方法主要有物理活化法和化学活化法。物理活化法是将原料先炭化,再利用水蒸气或者二氧化碳气体对碳颗粒进行活化。化学活化法是将原料与化学试剂(活化剂)按一定比例混合浸渍一段时间后,在惰性气体保护下将炭化和活化同时进行的一种制备方式。与物理活化法相比,化学活化法具有以下优点:操作工艺简单,活化温度较低。

[0004] 上述的活性炭制备方法都需要在真空炉内完成或者大量惰性气体保护,制备成本高昂,制约了活性炭的广泛应用。因此,开发常压下制备活性炭的新方法,能够节约成本,具有良好的工业前景。

[0005] 经过对现有技术的检索发现,中国专利文献号 CN101497439,公开日 2009-08-05,公开了一种制备活性炭的方法,该技术通过将木质原料破碎、过筛、干燥后,按原料与氯化锌质量比为 1 : 1 ~ 4 的比例置于氯化锌溶液中浸渍,干燥;在真空条件下裂解活化,升温速率为 5 ~ 15°C /MIN,裂解终温为 400 ~ 500°C;裂解终温后,保温 1 小时左右;反应产物经酸洗、水洗,干燥,得产物活性炭。但该技术的裂解活化过程需要在真空条件下完成,抽真空或者惰性气体保护来保持真空环境增加了制备过程的运行成本;同时该技术得到的活性炭需要进一步的表面处理才能较好的应用于富营养化水体处理。

### 发明内容

[0006] 本发明针对现有技术存在的上述不足,提出一种常压制备改性活性炭的方法,以农业废弃物秸秆为原料,醋酸钙和氯化锌为活化剂,常压下,经热处理一步合成改性活性炭。

[0007] 本发明是通过以下技术方案实现的,本发明通过将烘干后的秸秆与醋酸钙溶液混合反应得到一阶前驱体,并进一步将一阶前驱体和氯化锌溶液混合反应得到二阶前驱体并最终经烧结后得到块状活性炭。

[0008] 所述的秸秆是指:经洗净后 75°C 烘干并粉碎过 200 目筛的秸秆粉末;

[0009] 所述的一阶前驱体通过将秸秆粉末与醋酸钙溶液混合,超声混匀,室温浸渍 3h,烤箱 180°C 烘干样品,保持 1h 后制备得到。

[0010] 所述的醋酸钙溶液的质量百分比浓度为 10%,浸渍比为每克秸秆粉末 1-3mL 醋酸

钙溶液。

[0011] 所述的二阶前驱体通过将一阶前驱体与氯化锌溶液混合,超声混匀,室温浸渍 3h, 110℃烘至粘稠状后制备得到。

[0012] 所述的氯化锌溶液的质量百分比浓度为 10%,浸渍比为每克秸秆粉末 10-20mL 氯化锌溶液。

[0013] 所述的烧结是指:将二阶前驱体置于加盖坩埚内,并于马弗炉升温至 700℃,保持 1h,自然冷却至室温后得到块状活性炭。

[0014] 所述的块状活性炭优选经研磨洗涤制成活性炭粉末,具体为:将块状活性炭转移至烧杯中,研磨成粉末状,加入去离子水煮沸洗涤,过滤烘干,收集活性炭粉末。

[0015] 通过上述方法制备得到的活性炭经 BET 比表面积实验检测,其比表面积为  $324\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \sim 820\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

[0016] 本发明涉及一种根据上述方法制备得到的改性活性炭的应用,具体为用于对水溶液中磷元素进行直接吸附。

[0017] 所述的直接吸附的吸附速率为  $1.76\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ;最大吸附容量为  $3.21\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

#### 技术效果

[0018] 本发明与传统的秸秆活性炭制备方法相比,具有以下优点:

[0019] 1. 本发明是将制得的秸秆粉末 / 活化剂的前驱体置于马弗炉等热处理系统中,常压下,经过热处理一步制得改性活性炭。本发明利用制备过程中形成的水蒸气、二氧化碳以及其他挥发质,在反应器皿中形成正压环境完成炭化活化过程,无需惰性气体保持真空环境,节约了制备成本。

[0020] 2. 本发明得到改性活性炭吸附性能良好,对水中磷元素的吸附试验计算得到改性活性炭的对磷元素的最大吸附速率为  $1.76\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ,最大吸附容量为  $3.21\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,高于文献报道值  $0.076-0.26\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

#### 附图说明

[0021] 图 1 为秸秆粉末 / 活化剂前驱体制备活性炭的示意图;

[0022] 其中:图 1a 为热处理的过程中,随着温度的升高,前驱体中水份、二氧化碳等挥发物质不断形成,保持正压环境;图 1b 为自然冷却的过程,由于大气压的作用,器皿内部自然形成了负压环境,利于活性炭的活化。

[0023] 图 2:通过实施例 2 方法制备得到改性活性炭的扫描电镜图;

[0024] 其中:图 2a 为 5000 倍放大下活性炭的形貌观察,2b 为样品在 30000 倍条件下的形貌观察。图 2 所示,改性活性炭表面局部呈蜂窝状,具有丰富发达的孔隙,孔径约为 5mm;在活性炭中微米孔结构和纳米孔结合形成多维多层次孔结构;还可以看到大量纳米级的活化剂均匀粘附在活性炭孔壁上。

#### 具体实施方式

[0025] 下面对本发明的实施例作详细说明,本实施例在以本发明技术方案为前提下进行实施,给出了详细的实施方式和具体的操作过程,但本发明的保护范围不限于下述的实施例。

### 实施例 1

[0026] 将 3g 秸秆粉末与 3mL 的醋酸钙溶液(醋酸钙溶液的质量百分比浓度为 10%) 在烧杯中混合。超声 5min, 静置 5min, 反复超声三次, 室温静置 3h。然后将秸秆粉末 / 醋酸钙混合物置于烘箱 180℃ 下烘干, 并在 180℃ 保持 1h。向烘干后的混合物中加入 60mL 的氯化锌溶液(氯化锌溶液的质量百分比浓度为 10%), 超声 5min, 静置 5min, 反复三次, 搅拌, 使得样品与溶液充分混合, 室温静置 3h。然后将混合物置于烘箱 110℃ 下烘至粘稠状, 再将该前驱体转移至坩埚中, 压实。坩埚加盖置于马弗炉中, 升温至 700℃, 保持 1h, 冷却至室温取出改性活性炭。将块状活性炭研磨成粉末, 去离子水洗涤活性炭粉末, 过滤, 烘干, 收集活性炭粉末。BET 比表面积实验测得该活性炭的比表面积为  $820\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

### 实施例 2

[0027] 将 3g 秸秆粉末与 3mL 的醋酸钙溶液(醋酸钙溶液的质量百分比浓度为 10%) 在烧杯中混合。超声 5min, 静置 5min, 反复超声三次, 室温静置 3h。然后将秸秆粉末 / 醋酸钙混合物置于烘箱 180℃ 下烘干, 并在 180℃ 保持 1h。向烘干后的混合物中加入 45mL 的氯化锌溶液(氯化锌溶液的质量百分比浓度为 10%), 超声 5min, 静置 5min, 反复三次, 搅拌, 使得样品与溶液充分混合, 室温静置 3h。然后将混合物置于烘箱 110℃ 下烘至粘稠状, 再将该前驱体转移至坩埚中, 压实。坩埚加盖置于马弗炉中, 升温至 700℃, 保持 1h, 冷却至室温取出改性活性炭。将块状活性炭研磨成粉末, 去离子水洗涤活性炭粉末, 过滤, 烘干, 收集活性炭粉末。BET 比表面积实验测得该活性炭的比表面积为  $801\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

### 实施例 3

[0028] 将 3g 秸秆粉末与 3mL 的醋酸钙溶液(醋酸钙溶液的质量百分比浓度为 10%) 在烧杯中混合。超声 5min, 静置 5min, 反复超声三次, 室温静置 3h。然后将秸秆粉末 / 醋酸钙混合物置于烘箱 180℃ 下烘干, 并在 180℃ 保持 1h。向烘干后的混合物中加入 30mL 的氯化锌溶液(氯化锌溶液的质量百分比浓度为 10%), 超声 5min, 静置 5min, 反复三次, 搅拌, 使得样品与溶液充分混合, 室温静置 3h。然后将混合物置于烘箱 110℃ 下烘至粘稠状, 再将该前驱体转移至坩埚中, 压实。坩埚加盖置于马弗炉中, 升温至 700℃, 保持 1h, 冷却至室温取出改性活性炭。将块状活性炭研磨成粉末, 去离子水洗涤活性炭粉末, 过滤, 烘干, 收集活性炭粉末。BET 比表面积实验测得该活性炭的比表面积为  $743\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

### 实施例 4

[0029] 将 3g 秸秆粉末与 6mL 的醋酸钙溶液(醋酸钙溶液的质量百分比浓度为 10%) 在烧杯中混合。超声 5min, 静置 5min, 反复超声三次, 室温静置 3h。然后将秸秆粉末 / 醋酸钙混合物置于烘箱 180℃ 下烘干, 并在 180℃ 保持 1h。向烘干后的混合物中加入 30mL 的氯化锌溶液(氯化锌溶液的质量百分比浓度为 10%), 超声 5min, 静置 5min, 反复三次, 搅拌, 使得样品与溶液充分混合, 室温静置 3h。然后将混合物置于烘箱 110℃ 下烘至粘稠状, 再将该前驱体转移至坩埚中, 压实。坩埚加盖置于马弗炉中, 升温至 700℃, 保持 1h, 冷却至室温取出改性活性炭。将块状活性炭研磨成粉末, 去离子水洗涤活性炭粉末, 过滤, 烘干, 收集活性炭粉末。BET 比表面积实验测得该活性炭的比表面积为  $625\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

### 实施例 5

[0030] 将 3g 秸秆粉末与 9mL 的醋酸钙溶液(醋酸钙溶液的质量百分比浓度为 10%) 在烧杯中混合。超声 5min, 静置 5min, 反复三次, 室温静置 3h。然后将秸秆粉末 / 醋酸钙混合物

置于烘箱 180℃下烘干,并在 180℃保持 1h。向烘干后的混合物中加入 30mL 的氯化锌溶液(氯化锌溶液的质量百分比浓度为 10%),超声 5min,静置 5min,反复三次,搅拌,使得样品与溶液充分混合,室温静置 3h。然后将混合物置于烘箱 110℃下烘至粘稠状,再将该前驱体转移至坩埚中,压实。坩埚加盖置于马弗炉中,升温至 700℃,保持 1h,冷却至室温取出改性活性炭。将块状活性炭研磨成粉末,去离子水洗涤活性炭粉末,过滤,烘干,收集活性炭粉末。BET 比表面积实验测得该活性炭的比表面积为  $324\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

[0031] 用本发明所采用的制备方法得到的改性活性炭可直接用于水溶液中磷元素的吸附,应用实施例有:分别配制磷浓度为 5,10,20,50mg/L 的磷酸钠溶液 100mL 于具塞锥形瓶中,加入 0.3g 的活性炭吸附剂。将锥形瓶放入恒温振荡器中,在 25℃条件下以 175r/min 的速度震荡,于一定的时间间隔取出 1mL 上清液测定磷浓度。对磷元素的吸附过程进行等温拟合,经计算,醋酸钙/秸秆粉末浸渍比为 1:10 制得的改性活性炭具有最高的吸附速率  $1.76\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ;醋酸钙/秸秆粉末浸渍比为 1:5 制得的改性活性炭具有最大吸附容量  $3.21\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

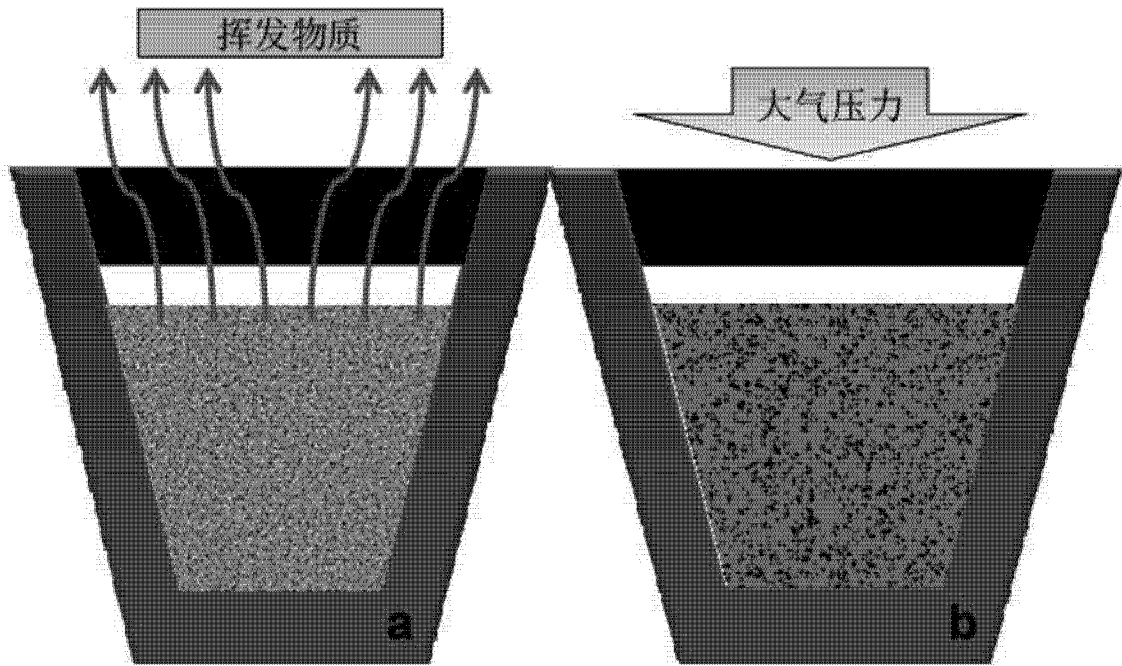


图 1

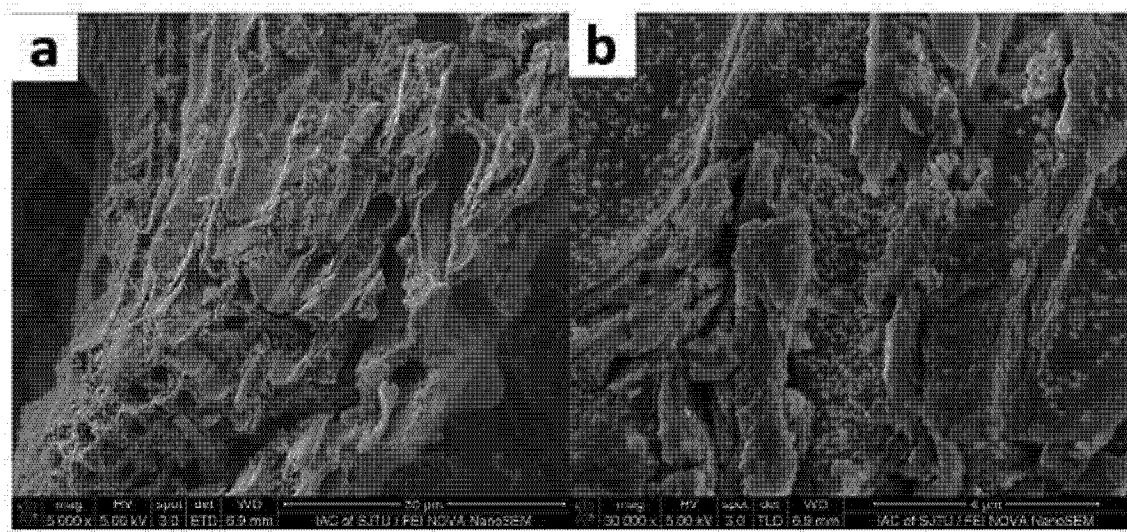


图 2