

低度白酒用活性炭制备工艺研究

段延萍,潘红艳,张煜,林倩

(贵州大学化学与化工学院,贵州 贵阳 550025)

摘要: 以废弃竹屑为原料,用磷酸活化法制备低度白酒用活性炭。以碘吸附值和亚甲基蓝吸附值评价其吸附性能,并在 77 K 下氮气吸附等温线分析活性炭的孔隙结构特征。考察浸渍时间、浸渍比、活化温度和活化时间对竹屑活性炭产品吸附性能的影响。结果表明,较高浸渍比和活化温度有利于活性炭中孔的发展,该实验条件下,中孔活性炭的最佳制备条件为,浸渍时间 10 h,浸渍比 2.5:1,活化温度 450 °C,活化时间 60 min。此优化条件下制备得活性炭中孔率 63.3%,比表面积 1037.5 m²/g,总孔容 0.695 cm³/g,平均孔径 2.117 nm,可用于白酒的降度除浊。

关键词: 竹屑; 磷酸; 中孔活性炭; 低度白酒

中图分类号: TS262.3; TS261.4; TQ424.1; TQ127.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-9286(2013)03-0054-04

Research on the Preparation of Active Carbon Used for Low-alcohol Liquor

DUAN Yanping, PAN Honyan, ZHANG Yu and LIN Qian

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyan, Guizhou 550025, China)

Abstract: Active carbon used for low-alcohol liquor was prepared by phosphoric acid method with bamboo crumbs as raw materials. The absorption capacity of active carbon was assessed by iodine and methylene blue absorption values and pore characteristics of active carbon were analyzed by measuring absorption isotherms of nitrogen at 77 K. The effects of impregnation time, impregnation ratio and activation temperature etc on the absorption capacity of active carbon were investigated. The results showed that higher impregnation ratio and activation temperature were good for the development of mesopore active carbon. The optimum conditions for the preparation of active carbon were summed up as follows: impregnation time 10 h, impregnation ratio 2.5:1, activation temperature at 450 °C, and activation time was 60 min. Under the above conditions, the produced mesopore active carbon percentage reached up to 63.3%, the specific surface area was 1037.5 m²/g, total volume was 0.695 cm³/g, and the average pore size was 2.117 nm, and it can be used for low-alcohol liquor to remove the turbidity.

Key words: bamboo crumbs; phosphoric acid; mesopore active carbon; low-alcohol liquor

活性炭是一种多孔性的优质碳材料,因具有比表面积大、孔隙结构发达、化学性质稳定、可重复使用等优点,其被广泛应用于白酒降度、除浊以及酿酒工业废水处理和啤酒废水中活性污泥的治理^[1]。活性炭用于低度白酒的生产,不仅可解决白酒降度中的浑浊问题,而且能减少酒中的苦杂味,使酒体更加柔和。引起低度白酒浑浊的主要原因是酒中的高级脂肪酸,即棕榈酸、亚油酸和油酸的存在,其会随酒精度和温度的下降而析出,从而影响低度白酒的品质。研究表明^[2-4],在白酒降度过程中选用孔径大于 2 nm 的活性炭,既能除去低度酒中的高级脂肪酸,又能减少对酒中风味物质的损失。而活性炭的孔径大小可以在其制备过程中进行定向调节。因此,研究酒类专用活性炭的生产工艺对低度白酒的生产具有重要的意义。

最初酒用活性炭多以木材为原料制备,近年来受资

源环境的影响,制备原料也逐渐多样化,市面上已有椰壳、果壳类酒用活性炭出售。贵州是我国的白酒之乡,也是我国竹林主产区之一。在竹材的生产加工过程中产生了大量竹屑,其长期露天堆放而不进行处理既占用场地又造成环境污染,更造成资源浪费。已有研究表明^[5,6],竹质活性炭具有较好的吸附能力,为此,本实验以贵州赤水的废弃竹屑为原料制备低度白酒用活性炭,重点考察了影响活性炭吸附能力和孔结构的各个因素,优化出最佳制备条件。这既可变废为宝又可保护环境,更顺应了循环经济的时代要求,也为竹子加工废弃物的资源化利用开辟一条新途径。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂及仪器

收稿日期:2012-09-19; 修回日期:2012-10-15

作者简介:段延萍(1986-),女,化学工艺硕士研究生,从事新型吸附剂的制备工艺及化工分离方法研究。

通讯作者:林倩。

优先数字出版时间:2013-01-10;地址:<http://www.cnki.net/kcms/detail/52.1051.TS.20130110.1556.002.html>。

原料:竹屑,取自贵州赤水。

试剂:磷酸、盐酸、碘、碘化钾、硫代硫酸钠,亚甲基蓝、磷酸二氢钾均为分析纯试剂。

实验仪器:比表面积测定仪 NOVA 1000e,美国康塔公司;高温管式电阻炉 SKGL-1200,上海大恒光学精密机械有限公司;电热鼓风干燥箱 101-3ABS,北京市永光明医疗仪器厂;水浴恒温振荡器 SHZ-82,上海浦东物理光化学仪器厂。

1.2 实验方法

1.2.1 原料预处理

竹屑原料经水清洗去尘、泥,80℃下烘干粉碎,过20目筛,装袋置于干燥器中备用。

1.2.2 竹屑活性炭的制备

按实验设定浸渍比(磷酸与竹屑的质量比),将经预处理的竹屑加入磷酸溶液中混合搅拌均匀,于80℃恒温浸渍一定时间,80℃干燥12h后,入管式炉在流速300 mL/min的N₂气保护下,以10℃/min速率升温,于设定温度和时间条件下活化,冷却,先用质量分数1%的盐酸酸洗,再用80℃±5℃蒸馏水洗涤至pH值为6~7,于110℃干燥12h,制得竹屑活性炭。

1.2.3 活性炭的吸附性能及孔结构表征

吸附性能表征:实验所制备竹屑活性炭的吸附性能分别用碘吸附值和亚甲基蓝吸附值进行表征。活性炭的碘吸附值参照 GB/T 12496.8—1999 进行测定;亚甲基蓝吸附值参照 GB/T 12496.10—1999 进行测定。

活性炭孔隙结构表征:以高纯氮气为吸附质,在液氮温度 77.4 K 下,采用 NOVA 1000e 比表面积测定仪,测定相对压力(P/P^0) 10^{-6} ~0.98 范围内竹屑活性炭的 N₂ 吸附等温线。

2 结果与讨论

2.1 制备条件对活性炭吸附能力的影响

2.1.1 浸渍时间的影响

按 1.2.2 竹屑活性炭制备方法,设定浸渍比 1:1、活化温度 400℃、活化时间 60 min 制备活性炭,考察浸渍时间对活性炭吸附性能的影响,实验结果见图 1。

由图 1 可知,活性炭的碘吸附值和亚甲基蓝吸附值均随浸渍时间的延长呈先增大后减小。当浸渍时间达 10 h 时,两者均达到最大,随着浸渍时间的进一步延长,活性炭的碘吸附和亚甲基蓝吸附值均减小。这表明,随着浸渍时间的延长,进入竹屑内部的磷酸量增加,活化所得活性炭的孔隙大幅提高,活性炭的吸附能力提高。浸渍时间达 10 h 时,进入原料内部的磷酸量基本饱和,此时活性炭的吸附能力也达到最大,在此基础上进一步延

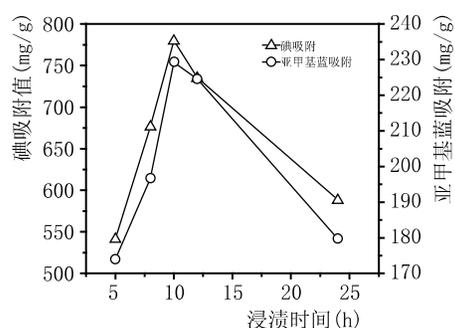


图 1 浸渍时间对活性炭吸附性能的影响

长浸渍时间,会促使原料过度水解,形成大的孔隙,反而使停留在原料中的磷酸含量减少,从而吸附能力降低。因此,最佳浸渍时间为 10 h。

2.1.2 浸渍比的影响

按 1.2.2 竹屑活性炭制备方法,设定浸渍时间 10 h,其他条件同 2.1.1 制备活性炭,考察浸渍比对活性炭吸附性能的影响,实验结果见图 2。

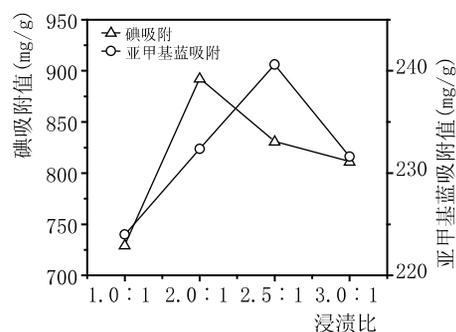


图 2 浸渍比对活性炭吸附性能的影响

由图 2 可知,活性炭的碘吸附值和亚甲基蓝吸附值均随浸渍比的增大先增大后减小。当浸渍比为 2:1 时,碘吸附值达最大值;浸渍比为 2.5:1 时,亚甲基蓝吸附值达最大;之后二者均随浸渍比的进一步增大呈下降趋势。这表明浸渍比的增加会改变活性炭的孔隙结构,导致碘吸附值和亚甲基蓝吸附值发生变化。有研究表明,亚甲基蓝和碘除了常被用来描述活性炭的吸附性能外,还可以用来表征活性炭样品发达的孔隙结构^[7]。亚甲基蓝分子能进入到直径大于 1.5 nm 的孔隙,常被用来研究活性炭的中孔;碘吸附值反映了直径大于 1 nm 的微孔表面积^[7]。据此可推断,当浸渍比为 2:1 时,实验制得的活性炭以微孔为主,故碘吸附值达最大;浸渍比增大到 2.5:1 时,由于磷酸活化剂的扩孔作用,在活性炭内部产生更多中孔,故亚甲基蓝吸附值达最大,但碘吸附值下降;当浸渍比进一步增大后,磷酸活化剂的扩孔作用不断增强,改变了已有的孔隙结构,导致两者吸附值均下降。这也与 Williams^[8] 的研究相符,即增加浸渍比有助于发展中孔,高浸渍比时,活性炭的中孔增加很快,原因在于磷酸活化制备活性

炭时,会形成不同分子链的磷酸聚合物,在低浸渍比时形成的聚合物分子链较小,形成微孔,而在高浸渍比时,聚合物链增长,形成宽孔隙。因此,浸渍比为 2.5:1 时有利于中孔活性炭的制备。

2.1.3 活化温度的影响

按 1.2.2 竹屑活性炭制备方法,设定浸渍比为 2.5:1,其他条件同上制备活性炭。考察活化温度对活性炭吸附性能的影响,结果见图 3。

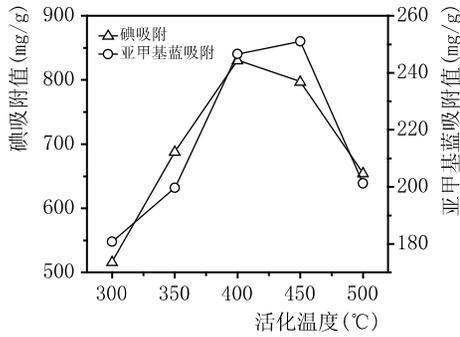


图 3 活化温度对活性炭吸附性能的影响

由图 3 可知,活性炭的碘吸附值和亚甲基蓝吸附值随活化温度的升高先增大后减小。在 400 °C 时活性炭的碘吸附值达最大,活化温度进一步升高,活性炭的碘吸附值呈现下降趋势;在 450 °C 时亚甲基蓝吸附值最大,活化温度继续升高时亚甲基蓝吸附值随之下降。这表明,随着活化温度的升高,活化剂与碳反应的速度增大,活性炭的孔隙增多,在 400 °C 时,活性炭中的微孔数量最多,故碘吸附值达到最大;活化温度进一步升高,活化反应更加剧烈,活性炭的孔壁因烧蚀而拓宽,微孔变为中孔,故 450 °C 时亚甲基蓝吸附值最大。当温度继续升高,会引起活性炭孔壁烧穿、坍塌,炭骨架的收缩,从而亚甲基蓝吸附值下降。这与 A.Ould-Idriss^[9]等在磷酸法制备橄榄木活性炭时的发现一致。因此,在本实验条件下,450 °C 更有利于制备中孔活性炭。

2.1.4 活化时间的影响

按 1.2.2 竹屑活性炭制备方法,设定活化温度 450 °C,其他条件同上制备活性炭,考察活化时间对活性炭性质的影响,结果见图 4。

由图 4 可知,活性炭的碘吸附值和亚甲基蓝吸附值均随活化时间的延长先增大后减小。当活化时间为 60 min 时,两者均达到最大;活化时间继续延长,碘吸附值随之减小,亚甲基蓝吸附值也逐渐下降。这表明,适当延长活化时间有利于活化反应充分进行,使活性炭孔隙增多,吸附性能增加。但活化时间过长,会使活化剂对活性炭中已形成的孔隙刻蚀加重,产生扩孔作用,导致原有孔隙结构被改变,故碘吸附值和亚甲基蓝吸附值均下降。

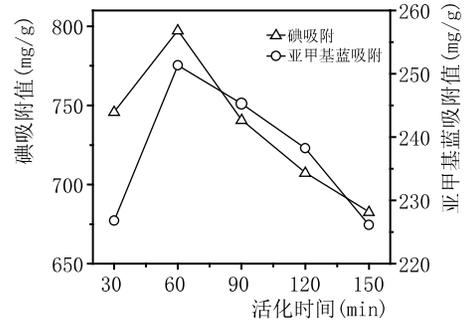


图 4 活化时间对活性炭吸附性能的影响

R.M. Suzuki^[10]等的研究也表明,活化时间是影响活性炭吸附能力的重要因素,随活化时间的延长活性炭的比表面积和总孔隙均会增加,但活化时间过长又会导致微孔被拓宽为中孔甚至大孔,引起活性炭性质的减小。因此,本实验条件下最佳活化时间为 60 min。

2.2 活性炭的比表面积及孔结构分析

表 1 为根据 77 K 氮气吸附等温线,用不同理论方法计算所得活性炭的孔隙结构参数。表中活性炭的比表面积利用 BET 方程计算所得,微孔比表面积及微孔孔容用 t-polt 法计算,总孔容用 $P/P^0=0.98$ 时计算,活性炭的全孔孔径分布利用 DFT 法进行计算。

对比表 1 中活性炭 AC₁、AC₂ 和 AC₃ 的数据可知,在相同的活化条件下,随浸渍比的增大,活性炭的比表面积、总孔容均呈先增大后减小的趋势,而中孔孔容和中孔率均增加。这表明,增大浸渍比有利于活性炭中孔的增加,与 2.1.2 的实验结果一致;对比活性炭 AC₃ 与 AC₄ 的数据,当活化温度从 400 °C 升高到 450 °C 时,活性炭的比表面积和微孔孔容减少,总孔容、中孔孔容及中孔率均增加;450 °C 时活性炭中有大量的中孔生成,与 2.1.3 中 400 °C 时碘吸附值最大,450 °C 时亚甲基蓝吸附值最大的结论相一致;对比 AC₄ 与 AC₅ 的数据,当活化时间从 60 min 延长到 90 min,活性炭 AC₅ 的各项性质均小于活性炭 AC₄,说明活化时间过长,活性炭炭骨架因烧蚀而坍塌、收缩,从而各种性质均呈减小趋势,这与 2.1.4 活化最佳时间为 60 min 的结论一致。

从上述分析可知较高浸渍比和活化温度有利于活性炭中孔的发展。本实验条件下,制备中孔竹屑活性炭的最佳工艺参数为浸渍比 2.5:1,活化温度 450 °C,活化时间 60 min。

2.3 优化条件下竹屑活性炭的结构性能

在最佳条件下制备活性炭,并对其孔结构性能进行表征。采用静态吸附平衡法,测定所得活性炭在 77 K 下的 N₂ 吸附等温线,并用 DFT 法进行全孔孔径分析,结果见图 5 和图 6。

表1 磷酸活化法所得活性炭产品的性质及制备条件

样品 编号	制备条件			活性炭比表面积及孔结构参数						
	活化温度(°C)	活化时间(min)	浸渍比	S_{BET} (m^2/g)	V_{T} (cm^3/g)	V_{mes} (cm^3/g)	$V_{\text{mes}}/V_{\text{T}}$	V_{mic} (cm^3/g)	平均孔径(nm)	
AC ₁	400	60	1.0:1	850.772	0.392	0.068	17.1	0.324	1.289	
AC ₂	400	60	2:1	1337.520	0.633	0.154	24.3	0.479	1.368	
AC ₃	400	60	2.5:1	1250.382	0.629	0.188	29.9	0.441	1.587	
AC ₄	450	60	2.5:1	1037.495	0.695	0.433	62.3	0.262	2.117	
AC ₅	450	90	2.5:1	916.376	0.595	0.353	59.4	0.242	1.964	

注: S_{BET} , BET 比表面积; V_{T} , 总孔容; V_{mes} , 中孔孔容, $V_{\text{mes}}=V_{\text{T}}-V_{\text{mic}}$; $V_{\text{mes}}/V_{\text{T}}$ 为中孔孔容与总孔容之比(中孔率)。

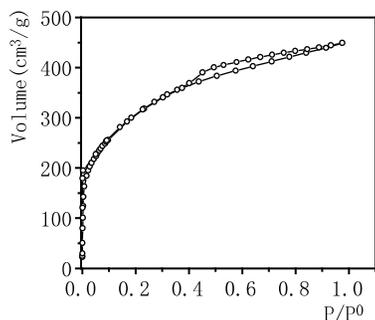
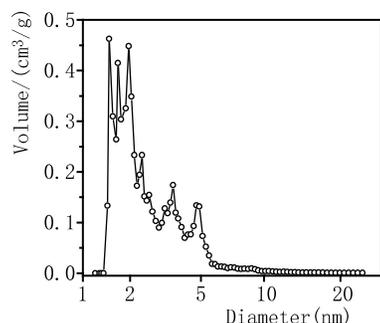
图5 优化条件下活性炭的 N_2 吸附等温线

图6 优化条件下活性炭的DFT孔径分布

由图5可知,优化条件下所得活性炭的 N_2 吸附等温线更趋近于Ⅳ型吸附等温线,在中高压区有较大的滞回环存在,说明该活性炭中有大量的中大孔。由图6得到活性炭的孔径呈多峰分布,除一部分小于2 nm的孔外,还有大量中孔存在,中孔孔径主要集中在2~6 nm,与图5结论一致,为实验定向制备的中孔活性炭。计算得该活性炭的比表面积为 $1037.8 \text{ m}^2/\text{g}$,总孔容 $0.695 \text{ cm}^3/\text{g}$,中孔孔容 $0.433 \text{ cm}^3/\text{g}$,中孔率62.3%,平均孔径2.117 nm。可作为白酒降度除浊用活性炭。

3 结论

以竹屑为原料,通过磷酸活化法制备了具有较高比表面积并含有较大中孔率的活性炭。研究发现,浸渍时间、浸渍比、活化温度及活化时间都会影响活性炭吸附能力,本实验条件下较大的浸渍比和较高的活化温度有利于中孔活性炭的生成。在优化条件浸渍比2.5:1,

活化温度 $450 \text{ }^\circ\text{C}$,活化时间60 min下可制备出中孔比例62.3%,比表面积 $1037.5 \text{ m}^2/\text{g}$,总孔容 $0.695 \text{ cm}^3/\text{g}$,中孔孔容 $0.433 \text{ cm}^3/\text{g}$,平均孔径2.117 nm的活性炭材料。满足低度白酒除浊用活性炭对孔径的要求,可用于低度白酒的生产。

参考文献:

- [1] 林倩,罗新兵,杨文渊,等.用于低度白酒的活性炭孔隙结构及表面化学性质的分析与表征[J].酿酒科技,2007(8):101-104.
- [2] 张晓峰,孙西玉.低度白酒生产的问题及发展趋势[J].酿酒科技,2011(3):94-96.
- [3] 耿曙光.用酒类专用炭去除低度白酒浑浊的研究[J].中国酿造,2009(6):124-125.
- [4] 张明霞,李兰,谢展利,等.活性炭除浊对低度白酒香气的影响[J].酿酒科技,2010(12):30-34.
- [5] TIAN Yong, LIU Ping, WANG Xiufang et al. Offgas analysis and pyrolysis mechanism of activated carbon from bamboo sawdust by chemical activation with KOH[J]. Wuhan University of Technology Mater, 2011, 26(1): 10-14.
- [6] 崔丹丹,蒋剑春,孙康,等.高比表面积竹质活性炭的制备与性能研究[J].林产化学与工业,2010,30(5):58-60.
- [7] A Aygun, S Yeniso, Karakas, I Duman. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical chemical and adsorption properties[J]. Microporous and Mesoporous Materials[J]. 2003, 66(2-3): 189-195.
- [8] Mohamad Anas Nahil · Paul T Williams. Characterisation of activated carbons with high surface area and variable porosity produced from agricultural cotton waste by chemical activation and co-activation[J]. Waste Biomass Valor, 2012, 19. [J]. Bioresource Technology, 2008, 99: 8909-8916.
- [9] A Ould-Idriss, M Stitou, E M Cuerda-Correa et al. Preparation of activated carbons from olive-tree wood revisited. I. Chemical activation with H_3PO_4 [J]. Fuel Processing Technology, 2011, 92: 261-265.
- [10] R M Suzuki, A D Andrade, J C Sousa et al. Preparation and characterization of activated carbon from rice bran[J]. Bioresource Technology, 2007, 98: 1985-1991.

欢 迎 订 阅 《 酿 酒 科 技 》