

玉米秸秆制备活性炭的吸附性能研究

刘恩海¹, 刘圣勇², 王长忠³, 潘嘉信⁴, 赵坤正¹, 徐云婷¹, 苏之勇¹

(1. 中原工学院能源与环境学院, 河南郑州 450007; 2. 河南农业大学农业部可再生资源重点开放实验室, 河南郑州 450002; 3. 河南省郑州市工信节能检测中心, 河南郑州 450007; 4. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西西安 710055)

摘要 [目的]研究玉米秸秆制备活性炭的吸附性能。[方法]以玉米秸秆制备的粒状活性炭为研究对象,搭建了吸附性能模拟试验装置,采用静态重量法测试制备的活性炭对甲醇的吸附能力,并研究吸附床结构、吸附床内盛装粒径不同炭粒、活性炭中添加不同量的石墨粉以及改性活性炭等对系统吸附性能的影响。[结果]床内盛装同种试样炭料在同一吸附温度下,新型吸附床A(内置膜片式刺孔吸附质管)的吸附性能明显优于未进行结构改进的吸附床B,达到相同吸附量0.22 g/g时,A床吸附提前5 min;床内盛装不同粒径与同一粒径活性炭的对比试验,在同一吸附温度下,其吸附性能明显优于盛装同一粒径的,达到同一吸附量0.22 g/g时,吸附提前16 min;床内活性炭添加适量石墨粉可增强导热,强化吸附性能,最佳添加量为活性炭总量的20%;改性活性炭试验中,相比对照组经弱酸性溶液浸泡后活性炭可增强吸附性能,达到平衡吸附量87.1%时,吸附提前了3 min。[结论]该研究可为优化吸附床的结构设计和吸附式制冷系统提供参考。

关键词 玉米秸秆;活性炭;静态重量法;吸附性能**中图分类号** S216.2;TK511.3;TB65 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2016)19-061-03**Experiment on Adsorption Performance of Activated Carbon Prepared by Corn Straws**LIU En-hai¹, LIU Sheng-yong², WANG Chang-zhong³ et al (1. School of Energy & Environment, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou, Henan 450007; 2. Henan Agricultural University, Key Laboratory of Development and Application of Rural Renewable Energy, Ministry of Agriculture, Zhengzhou, Henan 450002; 3. Zhengzhou Industry and Information Technology Commission Energy Conservation and Test Center, Zhengzhou, Henan 450007)

Abstract [Objective] To study the adsorption performance of activated carbon prepared by corn straws. [Methods] Activated carbon prepared by corn straws was taken as research object, adsorption performance simulation test equipment was set up, and the static weight method was used to measure the activated carbon adsorption capacity of methanol. Also, adsorption bed structure, adsorption bed containing different particle size carbon particle, activated carbon supplemented with different amounts of graphite powder and modified activated carbon adsorption performance impact on the system were studied. [Results] For the bed material containing the same kinds of carbon adsorption samples at the same temperature, the new adsorption bed A adsorption performance was significantly better than for bed B whose structure is not transformed; when it reached the same absorption capacity 0.22 g/g, bed A will absorb five minutes earlier; in the comparison test of different size and the same diameter of the activated carbon bed, for adsorption at the same temperature, the adsorption performance was significantly better than containing the same diameter, and achieved the same adsorption capacity 0.22 g/g, the adsorption was implemented 16 minutes ahead of time; add proper amount of activated carbon graphite in the bed can enhance thermal conductivity and strengthen adsorption properties; the optimum dosage was 20% of total activated carbon; in the modified activated carbon test, after a weak acid solution soak charcoal, it can enhance the adsorption performance, compared to the control group, the adsorption was completed 3 minutes ahead of time when reaching 87.1% of the balanced adsorption capacity. [Conclusion] This study is expected to provide reference for optimizing structural design of absorption bed and absorption type refrigeration system.

Key words Corn straws; Activated carbon; Static state weight method; Adsorption performance

随着社会经济的快速发展和人类对能源需求的持续增长,化石能源供应紧张和环境污染的问题日益严重,迫切需要大力研发绿色环保的可替代能源。吸附式制冷系统具有结构简单、操作简便,符合目前能源与环境相互协调发展的趋势,能有效利用低品位热源等优势已被国内外学者关注,具有重要的社会经济意义^[1]。目前国内外专家学者已对利用农作物秸秆制备活性炭进行了深层的研究,但对利用农作物秸秆制备的吸附制冷用粒状活性炭对甲醇吸附特性的报道较少。为此,笔者以玉米秸秆制备的粒状活性炭为研究对象,搭建了吸附性能模拟试验装置,采用静态重量法测试制备活性炭对甲醇的吸附能力,并研究了吸附床结构、吸附床内盛装粒径不同炭粒、活性炭中添加不同量的石墨粉以及改性活性炭等对系统吸附性能的影响,进一步分析了如何

增强吸附质克服吸附过程传质阻力的能力,强化其传质性能的措施,为研究和优化吸附床的结构设计和吸附式制冷系统提供参考。

1 材料与方法

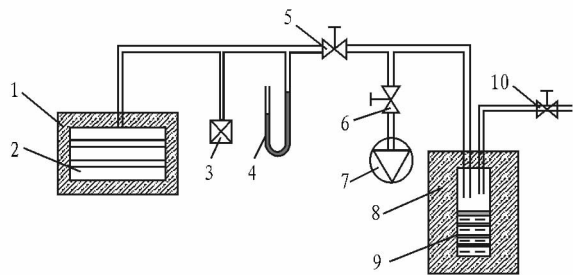
1.1 试验材料和装置 以玉米秸秆为原料、采用磷酸法制备粒状活性炭,在实验室内搭建了吸附制冷系统性能模拟试验装置,主要由吸附床、真空泵、油浴恒温器、水浴恒温器、压力传感器、控温仪、控制阀门及带刻度玻璃管等组成(图1)。

根据试验需要,设计了一种带有分散到吸附剂中的矩形支管、刺孔膜片式吸附质管(铝合金材质)的壳管式吸附床A(干管上扎有均匀分布的小孔、矩形支管上开有条状狭缝气道孔隙),如图2所示。吸附床B为对照试验组,采用普通圆管制冷剂管道(不锈钢材质),其结构尺寸与吸附床A相同。

1.2 方法 采用LT502E型电子天平(最大荷载500 g,灵敏度0.01 g,精度级别为Ⅲ级。)分别称取201 g样品材料置于吸附床筒体的内外管间、移入油浴恒温器内,进行对比试验;采用滴定管计量约60.4 g甲醇加到带刻度的玻璃管内,按照

基金项目 河南省科技创新杰出人才计划项目(2014KJJCRC015)。
作者简介 刘恩海(1974-),男,河南信阳人,讲师,博士,从事生物质能转化利用研究。

收稿日期 2016-05-20

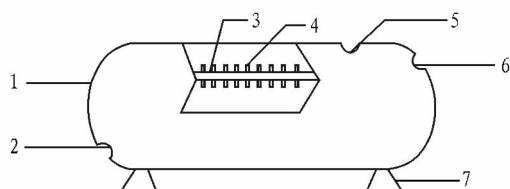


注:1.8. 油浴、水浴恒温器;2. 吸附床;3. 控温仪;4. U型压力计;5、6、10. 控制阀门;7. 真空泵;9. 带刻度的玻璃管。

Note:1.8 Oil and water bath thermostat;2. Adsorbent bed;3. Temperature control device;4. U type pressure gauge;5.6 & 10. Control valve;7. Vacuum pump;9. Graduated glass tube.

图1 吸附性能模拟试验装置

Fig.1 Device for simulation experiment of adsorption performance



注:1. 外壳;2. 冷热流体出口;3. 冷热流体管道;4. 肋片;5. 吸附质进出口;6. 冷热流体进口;7. 吸附床底座。

Note:1. Shell;2. Hot and cold fluid outlet;3. Hot and cold fluid conduit;4. Fins;5. Adsorbate inlet and outlet;6. Hot and cold fluid inlet;7. Adsorbent bed base.

图2 吸附床A结构示意图

Fig.2 Schematic diagram for a finned-tube adsorbent bed A

图1连接组装装置、布置测试探头。试验测定前进行气密性检测、导出系统内积存湿气和不可凝性气体,关闭阀门10,加热油浴恒温器至85℃、旋紧螺旋调节帽的锁定螺丝,对系统抽真空,然后关闭阀门5,维持系统真空状态;调节试验装置右端恒温水浴至设定温度5℃,设置玻璃管内真空度为甲醇的饱和蒸气压、记录液位刻度。关闭阀门6,打开阀门5,进行吸附测试,当压力和温度稳定、甲醇液位变化稳定时,取出吸附床内活性炭进行称重^[2-4];更换吸附床、改变控制参数,重复测试试验。

影响吸附过程的传热传质因素较多,主要包括吸附质和吸附剂的浓度、床内吸附质管道分布、排列结构以及吸附工质对类型、吸附温度、吸附压力等^[5]。吸附剂吸附能力,通常是用反应吸附达到平衡状态时的吸附量表示。笔者通过对吸附床结构、吸附床内盛装粒径不同炭粒、活性炭中添加不同量的石墨粉以及改性活性炭等进行吸附效果研究。

2 结果与分析

2.1 吸附床结构对系统吸附性能的影响 不同温度下,吸附床A、B吸附速度变化曲线如图3、4所示。

由图3、4可知,试验初期活性炭吸附甲醇速度较慢,随着反应的充分进行,活性炭吸附速度急剧增加,在吸附时间25 min左右,吸附量趋于平稳、逐渐达到饱和状态。充分反

应阶段,同一吸附温度下吸附床A的活性炭吸附甲醇速率大于吸附床B,且吸附量达到吸附平衡状态的84%(即吸附量达到0.22 g/g)时,吸附时间提前了5 min。原因是吸附床A为带有膜片式刺孔管道的高效吸附床,吸附过程由于系统压力降低,促使吸附质侧膜片受力变形、挤压床层,增强甲醇扰动,提高了吸附床的传热性能。

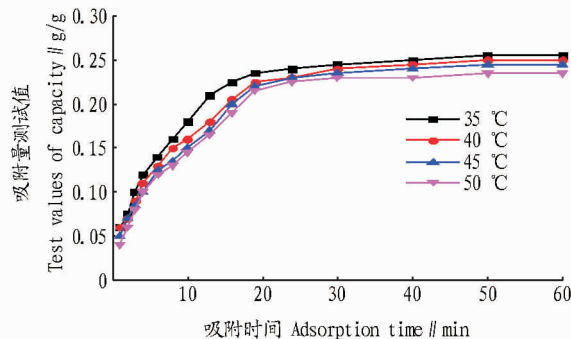


图3 吸附床A的吸附速度变化

Fig.3 Curves for adsorption ratio of adsorbent bed A

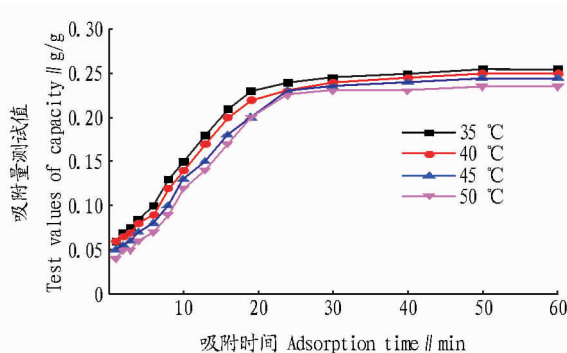


图4 吸附床B的吸附速度变化

Fig.4 Curves for adsorption ratio of adsorbent bed B

2.2 吸附床内盛装粒径不同炭粒对系统吸附性能的影响^[4,6] 吸附床B中盛装粒径不同活性炭颗粒的吸附速度变化如图5所示。不同吸附温度、压力下吸附床B吸附量的变化曲线如图6所示。

根据图5、6可知,盛装粒径不同试样炭粒的吸附床吸附性能明显高于粒径相同的吸附床,达到吸附量0.22 g/g时,完成平衡吸附量的84%,吸附时间提前16 min。分析其原因是粒径不同的炭粒间缝隙较大,有利于吸附质甲醇进出系统,促进吸附过程进行。由图6可以看出,系统压力越高、温度越低,活性炭的吸附量增加,吸附性能较好。

2.3 添加不同量的石墨粉对系统吸附性能的影响^[7] 设定40℃为制备活性炭的吸附温度,研究相同粒状活性炭中添加不同量的石墨粉的吸附性能影响。试验分为4组:I,添加样品质量10%的石墨粉;II,添加样品质量20%的石墨粉;III,添加样品质量30%的石墨粉;IV为对照试验,不添加石墨粉等。吸附速度变化曲线如图7所示。

根据图7可知,对照未加石墨粉的试样炭料组,依次加入样品质量10%、20%的石墨粉后吸附速率逐渐增大,且吸附效果依次增强,达到吸附量0.22 g/g时,完成平衡吸附量

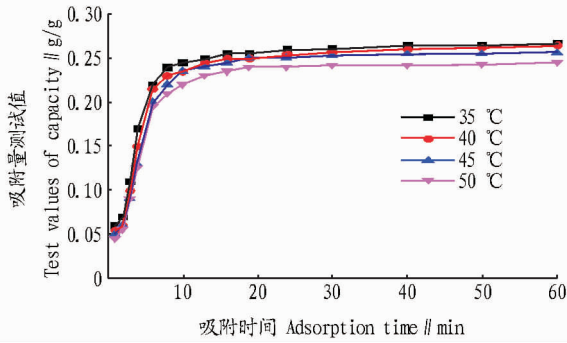


图5 盛装不同粒径活性炭吸附床B吸附速度变化

Fig.5 Curves for adsorption ratio of adsorbent bed B containing different particle size of activated carbon

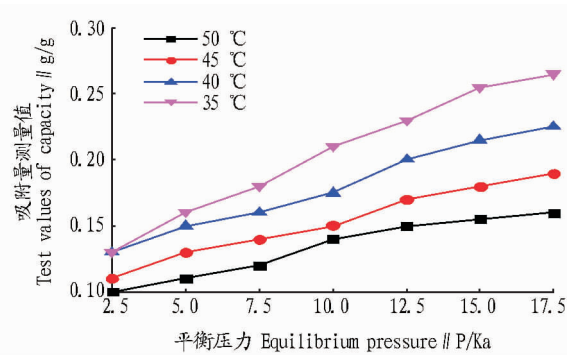


图6 不同温度、压力下吸附床B吸附量变化

Fig.6 Changes in adsorption capacity of adsorbent bed B at different temperature and pressure

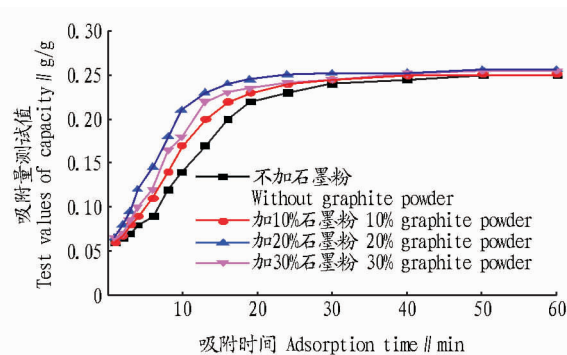


图7 添加不同量石墨粉条件下对吸附床B吸附速度变化

Fig.7 Curves for adsorption ratio of adsorbent bed B with graphite powders

的85.4%，时间上分别提前4、7 min。石墨粉为导热良好的材质，加入后强化了系统传热，有利于促进活性炭对甲醇的吸附。Ⅲ组试验过程，当加入样品质量30%的石墨粉后，试样炭料吸附速率明显低于Ⅱ组试验，分析原因是过多的石墨粉在增加传热的同时也阻碍了传质过程，导致吸附速率有所降低。

2.4 改性活性炭对系统吸附性能的影响^[8] 以吸附床B为研究对象，设定40℃为活性炭的吸附温度，研究改性活性炭的吸附特性。试验分为5组，每组粒状炭量为200 g。I组，1 mol/L盐酸溶液；Ⅱ组，5 mol/L盐酸溶液；Ⅲ组，1 mol/L氢氧化钾溶液；Ⅳ组，5 mol/L氢氧化钾溶液；V组（对照试验），不

经任何处理。各试验组经溶液浸泡12 h后，采用蒸馏水洗涤至 $\text{pH} \geq 6$ ，移入110℃干燥箱中烘干。试验结果如图8、9所示。

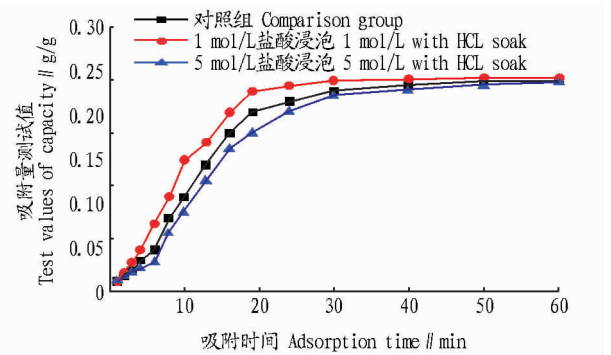


图8 盐酸浸泡处理吸附床B吸附速度变化曲线

Fig.8 Curves for adsorption ratio curves adsorbent bed B with HCL soak

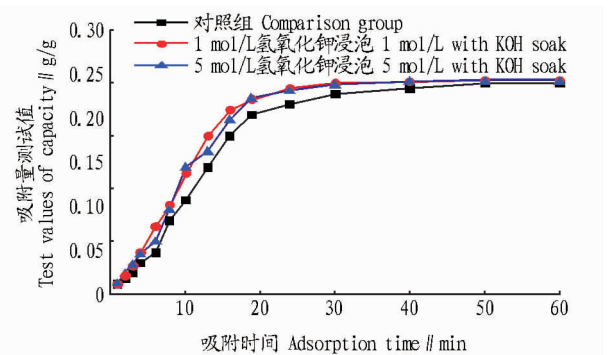


图9 氢氧化钾溶液浸泡处理吸附床B吸附速度变化

Fig.9 Curves for adsorption ratio of adsorbent bed B with KOH soak

由图8可知，相比试验对照组，经1 mol/L盐酸浸泡的活性炭吸附性能有所提高，达到平衡吸附量87.1%时，吸附时间提前了3 min；经5 mol/L盐酸浸泡的活性炭吸附性能则低于试验对照组。原因为适宜浓度的盐酸浸泡后可增加活性炭表面含氧官能团含量，提高活性炭的吸附性能，但浓度较高盐酸溶液会导致活性炭微孔结构破坏，减小炭料的比表面积，减弱活性炭的吸附性能。根据图9所示，相比试验对照组，经1和5 mol/L氢氧化钾溶液浸泡的活性炭吸附性能均有所提高，但效果不太明显。原因可能是经碱液浸泡后去除了试样炭料中所含杂质，在微孔表面引入不稳定的碳碳键，提高了吸附性能。

3 结论与讨论

该研究表明，新型吸附床A性能（内置膜片式刺孔吸附质管），达到吸附量0.22 g/g时，吸附时间较吸附床B提前了5 min，完成平衡吸附量的84%；盛装粒径不同的活性炭颗粒的试验，同一吸附温度下，其吸附性能明显优于盛装同一粒径的，达到同一吸附量0.22 g/g时，吸附时间提前了16 min；在活性炭加入适量石墨粉能增强导热从而增强活性炭吸附性能，最佳添加量为活性炭总量的20%；对活性炭分别进行

（下转第165页）

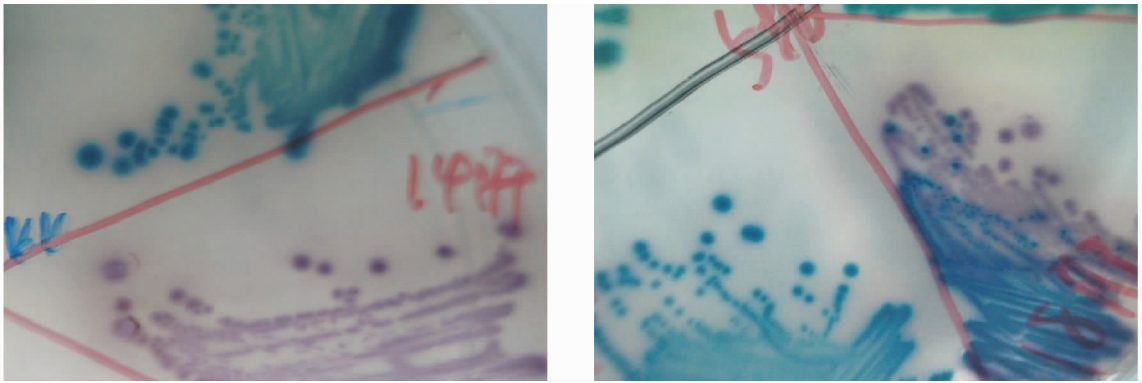
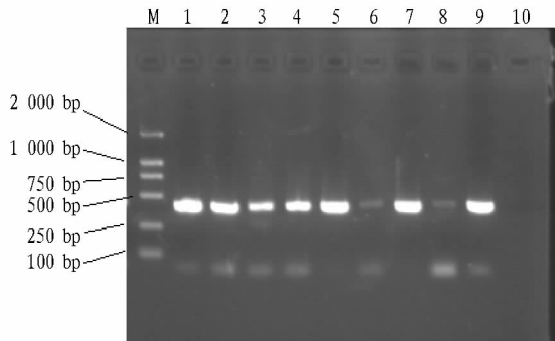


图 1 沙门氏菌在沙门氏菌鉴别培养基上的观察结果

Fig. 1 Observation results of salmonella in differential mediums



注: M. DNA 标准 DL2000; 1~8. 沙门氏菌鉴别培养基上疑似阳性样品; 9. 阳性对照; 10. 阴性对照。

Note: M. DNA marker DL2000; 1~8. Suspected samples in differential mediums; 9. Positive control; 10. Negative control.

图 2 部分沙门氏菌阳性样品的 PCR 验证结果

Fig. 2 Results of PCR verification of salmonella positive samples

2012 年监测结果表明, 父母代的鸡场环境中检测到沙门氏菌, 因此在 2013 年加大对鸡场血清中 3 种沙门氏菌抗体的监测力度, 并且对鸡群加强饲养管理、对鸡场生物安全等方面加大防控力度, 2015 年已经获得改善。这充分说明了加强饲养管理和防控措施等对控制动物疫病的重要性。

该研究中检出的沙门氏菌的 24 个阳性样品, 包括 18 个环境拭子和 6 个来自雏鸡的肝脏和卵黄中的样品。这与文献[13-14]的报道相一致。笔者未对鸡二蛋和蛋壳上的沙门氏菌进行监测, 但是蛋鸡场沙门氏菌的存在必然导致鸡蛋的污染机会增多, 据报道鸡蛋和鸡蛋壳沙门氏菌的污染率不低^[15], 人们在食用鸡蛋时接触蛋壳, 很容易造成间接感染, 因此建议鸡蛋食用前进行清洁处理。虽然我国人民习惯吃

熟食, 但是随着中西文化的交流, 一些外来饮食习惯(如生食等)逐渐被国人接受, 因此加强沙门氏菌的控制十分重要, 应切断其传播途径, 保障人类和动物健康。

参考文献

- [1] 彭海滨, 吴德峰, 孔繁德, 等. 我国沙门菌污染分布概况[J]. 中国国境卫生检疫杂志, 2006, 29(2): 125-128.
- [2] 王静怡, 陈钰颖, 刘合光. 中国鸡蛋消费现状和影响因素分析[J]. 农业展望, 2015(1): 75-80.
- [3] 杨保伟. 食源性沙门氏菌特性及耐药机制研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2010.
- [4] 蒋培红. 沙门氏菌的危害及其对畜产品污染的控制策略[J]. 中国动物检疫, 2007, 24(10): 22.
- [5] FOLEY S L, LYNN E A M, NAYAK R. Salmonella challenges; Prevalence in swine and poultry and potential pathogenicity of such isolates[J]. Journal of animal science, 2008, 86(14): 149-162.
- [6] 王亮, 张元鹏, 张荣武, 等. 鸡源性肠炎沙门氏菌的流行病学调查[J]. 中国人兽共患病学报, 2011, 27(5): 455-458.
- [7] 吕殿红, 张毓金. 樱桃谷鸭感染猪霍乱沙门氏菌的分离鉴定[J]. 中国预防兽医学报, 2002, 24(4): 283-285.
- [8] 蒋清蓉, 张德胜, 赖守勋, 等. 四川地区蛋鸡孵化场沙门氏菌调查[J]. 四川畜牧兽医, 2012(4): 20-21.
- [9] 陈玲, 张菊梅, 杨小鹏, 等. 南方食品中沙门氏菌污染调查及分型[J]. 微生物学报, 2013, 53(12): 1326-1333.
- [10] 黄凯, 陈素娟, 黄骏, 等. 动物源性沙门氏菌的耐药性分析及氟苯尼考类耐药基因的鉴定[J]. 中国畜牧兽医, 2015, 42(2): 459-466.
- [11] CHIU C H, WU T L, SU L H, et al. The emergence in Taiwan of fluoroquinolone resistance in *Salmonella enterica* serotype Choleraesuis[J]. New England journal of medicine, 2002, 346(6): 413-419.
- [12] 尹晓楠, 陈晶, 田祥宇, 等. 北京郊区散养鸡及鸡蛋沙门氏菌带菌情况调查[J]. 中国动物检疫, 2013, 23(10): 61-65.
- [13] SANTOS D M, BERCHIERI J A, FERNADES S A, et al. Salmonella em carcacas de frango congeladas[J]. Pesquisa veterinaria brasileira, 2000, 20(1): 39-42.
- [14] KANASHIRO A M I, STOPPA G C, CARDOSO A, et al. Serovars of *Salmonella* spp isolated from broiler chickens and commercial breeders in diverse regions in Brazil from July 1997 to December 2004[J]. Revista brasileira de ciencia avicola, 2005, 7(3): 195-198.
- [15] 王晶钰, 董睿, 王利勤, 等. 市售鲜鸡蛋中沙门氏菌的分离鉴定及毒力岛基因检测[J]. 食品科学, 2012(16): 154-158.

(上接第 63 页)

酸碱溶液浸泡改性可知, 弱酸性溶液浸泡活性炭能增强吸附性能, 强酸性溶液则相反, 而碱性溶液也能增强活性炭吸附性能, 但影响不大。

参考文献

- [1] 王如竹. 吸附式制冷[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002.
- [2] 龙新峰. 太阳能固体吸附式制冷系统的优化与实验研究[D]. 广州: 华南理工大学, 1998.

- [3] 李香荣, 吴静怡, 卢允庄. 固化块状活性炭-甲醇的吸附性能实验分析[J]. 工程热物理学报, 2003, 24(3): 382-384.
- [4] 周根明, 周燕. 活性炭-甲醇吸附工质对吸附特性的实验研究[J]. 流体机械, 2007, 35(8): 57-59.
- [5] 陈光明, 陈国邦. 制冷与低温原理[M]. 北京: 机械工业出版社, 2005.
- [6] 范俊宇. 吸附制冷工质对吸附性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
- [7] SUTUKI M. Application of adsorption cooling systems to automobiles[J]. Heat recovery systems & CHP, 1993, 13(4): 335-340.
- [8] 李娜, 李成祥, 王得昌. 改性活性炭-甲醇工质对吸附性能的研究[J]. 制冷技术, 2015, 35(4): 6-10.