

文章编号:1671-8879(2012)06-0033-05

## 新型微波技术再生载甲苯活化秸秆炭

冒海燕<sup>1</sup>,周定国<sup>1</sup>,Zaher Hashisho<sup>2</sup>,汪孙国<sup>3</sup>,陈 恒<sup>2</sup>,王海燕<sup>2</sup>

(1. 南京林业大学 木材工业学院,江苏 南京 210037; 2. 加拿大阿尔伯特大学 土木与环境工程学院,阿尔伯塔 埃德蒙顿 AB T6G 2W2; 3. 加拿大新绿生物技术有限公司,基拉姆 阿尔伯塔 T0B 2L0)

**摘 要:**采用微波加热制备的活化秸秆炭作为吸附剂,通过微波法和电加热法对载甲苯活化秸秆炭进行再生。在确保再生率 99% 以上的前提下,测定了这两种方法的加热时间、再生效率和能耗等参数。结果表明:经过 5 次吸附-微波辐射再生之后,吸附量基本保持原有新鲜活化秸秆炭吸附量的 33%;恒功率微波加热法、恒温微波加热法和电加热法所需要的时间分别为 1、10 和 120 min;从能耗角度看,微波再生法恒功率(600 W)和恒温(150 ℃)的能耗分别为 4.5 和 9.0 kJ/g,而电加热法的能耗则为 36 kJ/g。因此,微波再生法是一种节能、环保和高效的再生方法,为工业化应用奠定了基础数据。

**关键词:**材料工程;活化秸秆炭;微波加热;甲苯;再生

**中图分类号:**TQ127.11

**文献标志码:**A

## Regeneration of toluene using microwave heating method on wheat straw activated biochar

MAO Hai-yan<sup>1,2</sup>, ZHOU Ding-guo<sup>1</sup>, Zaher Hashisho<sup>2</sup>,  
WANG Sun-guo<sup>3</sup>, CHEN Heng<sup>2</sup>, WANG Hai-yan<sup>2</sup>

(1. School of Wood Science and Technology, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jingsu, China; 2. Department of Civil and Environmental Engineering, University of Alberta, Edmonton, Alberta AB T6G 2W2, Canada; 3. Nova Green Inc, Killam, Alberta T0B 2L0, Canada)

**Abstract:** Wheat straw activated biochar prepared by the microwave heating was used as the adsorbent in this study, with generation rate above 99% a comparison of microwave and conductive heating methods on heating time, generation rate and energy consumption for the regeneration of toluene from wheat straw activated biochar was conducted. Experimental results show that the adsorption capacity is unchanged (33%) compared with original wheat straw activated biochar for both microwave and conductive heating over 5 cycles. Microwave heating with constant power consumes the shortest heating time of 1 min for toluene, while the time for microwave heating with constant temperature and conductive heating is 10 min and 120 min respectively. The energy consumption of microwave heating with constant power of 600 W and constant temperature of 150 ℃ is only 4.5 kJ/g and 9.0 kJ/g respectively but 36 kJ/g for conductive heating method. The micro-

收稿日期:2012-01-15

基金项目:国家青年基金项目(31100417);江苏省优势学科建设工程项目(164020639);

南京林业大学优秀博士学位论文创新基金项目(163020070)

作者简介:冒海燕(1981-),女,江苏南通人,讲师,工学博士研究生,E-mail:oceansky1026@yahoo.com.cn。

wave heating method could be an energy-efficient, resourceful and efficient regeneration technique for wheat straw activated biochar. 4 tabs, 3 figs, 11 refs.

**Key words:** materials engineering; wheat straw activated biochar; microwave heating; toluene; regeneration

0 引言

根据中国农产品产量测算,每年的秸秆资源总量约 7 亿吨,可获得量约 5 亿吨<sup>[1]</sup>。秸秆作为可再生资源,具有来源广泛、价格低廉等优点,因而现今采用秸秆作为原料制备活性炭成为热点话题,该活性炭具备传统活性炭的多孔结构、比表面积大和吸附能力强等优点。但吸附饱和的活化秸秆炭通常被焚烧或者被埋藏,这样不仅造成对周边环境的二次污染而且活化秸秆炭的使用率也降低了。因此,吸附饱和的活化秸秆炭如何再生就成为提高其炭循环使用率、减少或避免二次污染和提高经济、社会效益的关键问题<sup>[2]</sup>。

微波辐射法再生炭基材料已经作为一种新型再生技术被广泛研究和应用。目前对于微波再生法研究的热点在于各种吸附剂、吸附质和吸附-再生装置等不同条件下,对于微波再生率和时间的影响。已被广泛研究的吸附剂有沸石、硅胶、活性炭和高聚合物吸附剂,吸附质主要集中在挥发性有机化合物(VOCs)的研究,其中研究最多的吸附剂和吸附质分别为活性炭和 VOCs<sup>[3-8]</sup>。潘能婷以核桃壳为躯体,采用氯化锌为活化剂,掺杂膨胀石墨制备的复合活性炭作为研究对象,重点对微波再生载甲苯复合活性炭的脱附活化能和商业活性炭进行了比较,结果发现该复合活性炭的能耗低于商业活性炭,且发现经过 9 次微波再生后,吸附量没有变化,比表面积和微孔容积有一定增加<sup>[9]</sup>。

本研究以微波加热制备的活化秸秆炭为吸附剂,选取 VOCs 中典型的化合物甲苯为吸附质,因甲苯是工业生产过程中的和室内环境监测含量排前列的重要气体污染物<sup>[10]</sup>。在确保再生率 99% 以上的前提下,将活化秸秆炭进行 5 次吸附-再生循环,系统地比较微波再生法(包括恒温 and 恒功率两种方法)和传统电加热法的再生效率、升温速率、加热时间和能耗等参数,为微波再生技术进行工业化应用提供基础数据。

1 试验方法

1.1 主要实验仪器及原料

微波炉:功率为 600 W,频率 2 450 MHz,由

Goldstar 有限公司制造;石英玻璃反应器:购自阿尔伯塔大学化学玻璃店;全自动气体吸附仪:Autosorb iQ2,Quantachrome instruments 制造;光离子器检测器(PID):Rae Systems, Minirae 2000;注射泵:KD Scientific, Model 200;注射器:100 mL,Hamilton;电子式电能表:最大荷载 1 800 W;Blue PlanetTM;热电偶(Omega);加热带(Omega-luxTM);光纤温度传感器:最大测试温度 250 ℃,Neoptix Inc.;可调自藕变压器:120 V,Staco Energy Products Co。

以农林废弃物麦秸秆为原料,采用微波加热的方式,然后再以 KOH 为活化剂制备得到的活化秸秆炭为吸附剂,其颗粒大小为 0.5~2.0 cm,其他物理性能详见表 1;甲苯(99.99%)购自 Fisher Scientific 公司。

表 1 活化秸秆炭的比表面积和孔结构  
Tab. 1 Specific surface areas and pore volumes of wheat straw activated biochar

吸附剂	活化秸秆炭
比表面积 $S/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	1 250
微孔比表面积 $S_{\text{micro}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	993
微孔容积 $V_{\text{micro}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.411
总孔容积 $V_{\text{pore}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.601

1.2 吸附-传统电加热再生试验

吸附-传统电加热再生试验装置是在之前采用微波加热方法制备活化秸秆炭的研究基础上进行改进的试验,其试验装置如下页图 1 所示<sup>[11]</sup>。在吸附过程中,吸附装置由甲苯注射、蒸发系统和吸附反应器 3 个部分组成,甲苯的蒸发量通过注射泵和注射器控制。设定甲苯的进口浓度为 200 ppmv<sup>[11]</sup>;吸附反应器为内径 30 mm 和高度 300 mm 的石英玻璃柱。在吸附开始之前,将 5 g 的样品放入反应器中,整个反应试验温度为  $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ ,通入流速为 1 L/min 氮气。首先关闭三通阀门,用光离子器检测器(PID)测试进口甲苯浓度;接着打开三通阀门,开始吸附试验,并用 PID 测试出口浓度。每隔 10 min 记录数据直到出口浓度达到进口浓度的 95% 为止。最后样品的吸附量通过称重的方式计算得到

$$W_x = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \times 100\%$$

(1)

式中: $W_x$  为样品的吸附量(%); $M_1$  为吸附前反应

器的质量(g); $M_2$ 为吸附后反应器的质量(g)。

当活化秸秆炭吸附饱和后,采用加热带缠绕载甲苯活化秸秆炭的装置,为了增强保温隔热的效果,并用绝缘带再将其缠绕。加热带的温度调节由 120 V 的可调自藕变压器进行控制,采用热电偶插入活化秸秆炭层的中心位置测试样品的温度。同时,运用电子式电能表测试电加热再生过程所消耗的能量。在脱附开始之前,通入流速为 0.5 L/min 的氮气,设定甲苯再生时热电偶的温度为  $150 \pm 5$  °C,因甲苯的沸点为 110.6 °C,本试验选择高于沸点的温度;再生加热时间为 2 h,从 150 °C 冷却至室温时间为 1 h,甲苯的沸点为 110.6 °C;在升温过程中,每隔 1 min 记录时间,功率和温度。再生结束后,冷却至常温,进行称重。为了计算活化秸秆炭经过微波辐射的损耗量,采用同等质量的新鲜活化秸秆炭,在同样的微波处理条件下,测试样品的损耗量,每次试验重复 3 次,取平均值。最后样品的再生率计算公式如下(每次试验重复 3 次,最后取平均值)

$$W_t = \frac{M_b - M_a - M_c}{M_d} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $W_t$ 为样品的再生率(%); $M_b$ 为再生前反应器的质量(g); $M_a$ 为再生后反应器的质量(g); $M_c$ 为活化秸秆炭的损耗(g); $M_d$ 为活化秸秆炭所吸附甲苯的质量。

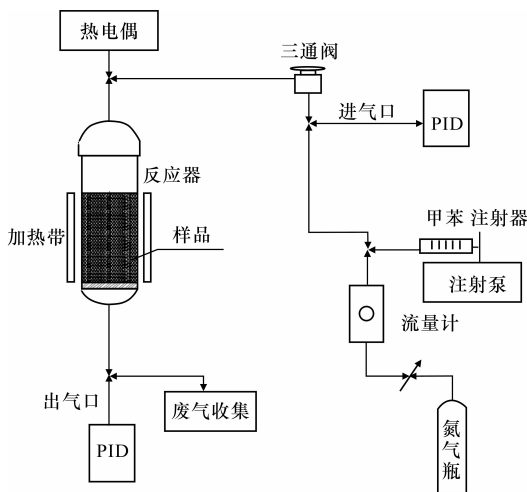


图 1 活化秸秆炭吸附-电加热再生甲苯装置

Fig. 1 Adsorption and conductive heating regeneration of wheat straw activated biochar for removal of toluene

### 1.3 吸附-微波辐射再生试验

吸附试验同样采用图 1 所示装置,将吸附饱和后的活化秸秆炭称重,然后装入石英玻璃反应器(50 mm×100 mm)中,将该反应器放入改装的家用微波炉中。再生过程中通入流速为 0.5 L/min 的氮

气作为载气,从反应器出来的气体通过冷凝管直接回收甲苯液体。在恒功率微波再生过程,设定恒定功率为 600 W,甲苯再生时间为 1 min。再生结束后,冷却至室温将再生后的活化秸秆炭称重,按照式(2)计算再生率。在恒温微波再生过程,为了与电加热法进行对比,选择同样的控制温度: $(150 \pm 5)$  °C。采用光纤温度传感器伸入反应器的中心位置,然后运用 NeoLink 软件实时记录温度。对于甲苯再生,设定微波功率为 60 W,微波辐射加热时间至 45 s 时温度达到 150 °C,再关掉微波开关,保留 75 s 并确保样品温度为  $(150 \pm 5)$  °C;加热时间加上保留时间称为一个微波再生时间周期,即 120 s;重复同样的微波再生时间周期,直到甲苯被完全再生。每次试验重复 3 次,最后取平均值。

### 1.4 再生后活化秸秆炭的孔隙结构

将 5 次吸附-微波再生后的活化秸秆炭采用全自动气体吸附仪(Autosorb iQ2)进行测试,详细测试方法参照微波加热法制备活化秸秆炭的研究,将再生前后的比表面积和孔隙结构进行对比<sup>[11]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 活化秸秆炭的再生率

首先,对活化秸秆炭的损耗进行测定,经过 5 次吸附-再生循环,损耗率为 2.5%。接着,对恒功率微波再生的加热时间进行试验,得出在 600 W 的恒定功率下,微波加热再生甲苯需要的时间为 3 min;微波法恒温度  $(150 \pm 5)$  °C 需要的微波加热时间为 10 min;电加热的再生时间为 120 min,试验结果如下页表 2。下页图 2 呈现了经过 5 次吸附-再生循环,活化秸秆炭的吸附量在 3.35~3.60 mmol/g 之间,说明微波和电加热再生法都没有改变吸附剂的吸附量,与之前报道的有关采用微波法再生甲苯的研究结果类似。经过 5 次吸附-再生循环,微波和电加热再生法的再生率都达到 99% 以上,说明微波法可以稳定重复地实现活化秸秆炭的再生。比较加热的时间可知,恒功率(600 W)微波再生法需要的时间最短为 1 min,其次为恒温(150 °C)微波再生法为 20 min,最长的则是电加热法为 120 min。另外,为了进行直观的对比较,本试验在其他条件下不变的情况下用电加热法再生活化秸秆炭,当设定的加热时间为 1 min 和 20 min 时,其吸附量仅有 10.5% 和 35.4%。由此可见,电加热法在短时间(1 min 和 20 min)内不能完全再生出甲苯。因而对于活化秸秆炭,恒功率(600 W)微波处理方法达到了节省时间和高效再生的效果。

表 2 微波再生和电加热再生载甲苯活化秸秆炭的条件、吸附量及再生率的比较

再生方法	加热时间/min	保留时间/min	不同吸附-再生循环次数(次)的吸附量/%					不同吸附-再生循环次数(次)的再生率/%				
			1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
微波(恒功率)	1	0	33.08	32.50	33.25	32.91	32.75	99.63	99.53	99.05	99.23	99.48
微波(恒温)	10	10	32.91	33.49	33.08	32.17	32.65	99.08	99.52	99.21	99.15	99.65
电加热	120	0	32.51	33.15	32.95	32.86	32.98	99.68	99.81	99.19	99.64	99.08

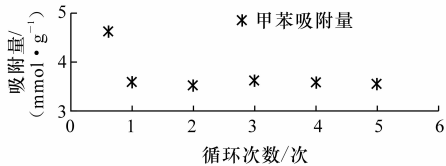


图 2 5 次吸附-微波再生循环活化秸秆炭吸附量的变化  
Fig. 2 Variation of adsorption capacity of wheat straw activated biochar over 5 cycles during microwave heating regeneration

2.2 活化秸秆炭的能耗

世界各国对环境越来越重视,能耗已成为衡量任何污染治理技术的一项重要指标。表 3 总结了一个典型的吸附-再生循环过程中,微波和电加热法的主要技术参数和性能的对比情况。在采用恒功率微波法加热时,5 g 活化秸秆炭吸附甲苯饱和后被置于 600 W 的微波再生反应器中。微波辐射样品只用了 1 min,甲苯再生率达到了 99.62%,由表 3 可知,被再生出来的甲苯量达到 0.33 g/g,能量消耗仅为 4.5 kJ/g。

在恒温微波加热再生过程中,同样采用 5 g 的原始样品吸附甲苯达到饱和。设定微波辐射功率为 60 W,将样品的温度从初始 20.1 ℃耗时 45 s 加热到 150 ℃,随即停止微波辐射加热。保留 75 s 维持样品的温度在 150±5 ℃,再开始微波辐射,重复这样的过程直到甲苯完全再生为止;最终累计加热时间为 10 min 和保留时间为 10 min,再生率达到 99.87%,被再生出来的甲苯量为 0.33 g/g,能耗为 9 kJ/g。

而在传统电加热再生过程中,同样采用 5 g 的原始样品吸附甲苯饱和后则表现出非常不同的能耗结果,能耗为 36 kJ/g,是恒功率微波再生法的 8 倍;累计加热耗时长达 120 min。另外加热后冷却至室温的时间传统电加热再生法 60 min,而微波加热的冷却时间为 20~25 min,这由于电加热法是采用在反应器上缠绕加热带的方式加热的,所以在散热过程中,此加热带和绝缘带阻碍了热量向外散发的速度,因而需要更长的冷却时间。从图 3 中可以清楚地看出微波法和传统电加热法能耗情况的差异:电加热法的能耗最高达到 36 kJ/g,分别是恒功率微波

表 3 微波再生和电加热再生载甲苯活化秸秆炭的能耗和功率等参数对比

Tab. 3 Summary of the experimental conditions and key findings during microwave heating and conductive heating

再生性能参数	恒功率微波加热	恒温微波加热	电加热
活化秸秆炭质量/g	5	5	5
初始温度/℃	20.1	20.1	21.5
加热时间/min	3	30	120
冷却时间/min	25	20	60
最大功率/W	600	60	90
再生率/%	99.62	99.68	99.80
每克活化秸秆炭甲苯脱附量/(g·g <sup>-1</sup> )	0.33	0.33	0.33
每克活化秸秆炭能耗/(kJ·g <sup>-1</sup> )	4.5	9.0	36.0

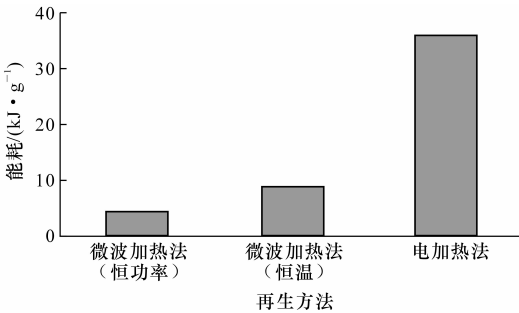


图 3 活化秸秆炭的不同方法再生甲苯能耗对比

Fig. 3 Energy consumption comparison of different desorption methods for regeneration of toluene

法和恒温微波法的 8 倍和 3 倍。

2.3 活化秸秆炭再生后的孔隙结构变化

为了对比活化秸秆炭采用微波加热法再生前后的孔隙结构变化情况,本文将原始活化秸秆炭和微波再生 5 次循环的活化秸秆炭进行了比表面积和孔结构的测定,测试结果见下页表 4。活化秸秆炭微波法再生前后的比表面积分别为 1 250 和 1 248 m<sup>2</sup>/g,微孔容积和总孔容积均没有明显变化,这说明微波加热法再生活化秸秆炭并没有毁坏材料孔隙结构,同时这也是为什么经过 5 次吸附-微波再生甲苯后,吸附量保持一致的根本原因。因此微波法再生活化秸秆炭是一种可行、不破坏孔隙结构、能够保持原始活化秸秆炭吸附量的方法。

表 4 活化秸秆炭微波法再生前后的比表面积和孔结构

Tab. 4 Specific surface areas and pore volumes of original and regenerated wheat straw activated biochars by microwaves

吸附剂	原始活化秸秆炭	再生活化秸秆炭
比表面积 $S_p/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	1 250	1 248
微孔容积 $V_{\text{micro}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.411	0.428
总孔容积 $V_{\text{pore}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.601	0.588

3 结 语

(1)微波加热法适用于载甲苯活化秸秆炭的再生,经过 5 次吸附-微波辐射再生之后,再生率达到 99.62%,吸附量保持在 33%左右,说明由微波加热制备的活化秸秆炭具有良好的微波再生适应性。

(2)恒功率微波法再生甲苯所需的时间为 1 min,恒温微波再生法则需要 10 min,而传统电加热再生法则需要 120 min。

(3)在能耗对比方面,在确保再生率达到 99%以上的前提下,恒功率(600W)和恒温(150℃)微波再生法的能耗分别为 4.5 和 9.0 kJ/g,而电加热法的能耗为 36 kJ/g,由此可见微波再生法是一种节能、环保的活化秸秆炭的再生方法,有工业化应用的良好前景。

(4)微波再生前后,活化秸秆炭的比表面积和孔隙结构并没有明显变化。

参考文献:

References:

[ 1 ] 周定国,张 洋.我国农作物秸秆材料产业的形成与发展[J].木材工业,2007,21(1):5-8.  
ZHOU Ding-go,ZHANG Yang. The development of straw-based composites industry in China[J]. China Wood Industry,2007,21(1):5-8. (in Chinese)

[ 2 ] 宁 平,田森林,王学谦.微波辐照再生载甲苯活性炭[J].化学工业与工程,2001,18(2):109-114.  
NING Ping,TIAN Sen-lin,WANG Xue-qian. Regeneration of activated carbon with toluene by microwave radiation [J]. Chemical Industry and Engineering, 2001,18(2):109-114. (in Chinese)

[ 3 ] Shi M,Lin C C H,Kuznicki T M,et al. Separation of a binary mixture of ethylene and ethane by adsorption on Na-ETS-10 [J]. Chemical Engineering Science,

2010;65(11):3494-3498.

[ 4 ] Reuss J,Bathen D,Schmidt-Traub H. Desorption by microwaves; Mechanisms of Multicomponent Mixtures[J]. Chemical Engineering & Technology,2002, 25(4):381-384.

[ 5 ] Ania C O,Parra J B,Menendez J A,et al. Microwave-assisted Regeneration of Activated Carbons Loaded with Pharmaceuticals [J]. Water Research, 2007, 41 (15):3299-3306.

[ 6 ] Chen M S,Huang J,Wang J H,et al. Thermal behaviors and regeneration of activated carbon saturated with toluene induced by microwave irradiation [J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 2009, 42 (5):325-329.

[ 7 ] Dehdashti A,Khavanin A,Rezaee A,et al. Application of microwave irradiation for the treatment of adsorbed volatile organic compounds on granular activated carbon[J]. Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering,2011,8(1):85-94.

[ 8 ] Price D W,Schmidt S C. VOC recovery through microwave regeneration of adsorbents: process design studies[J]. Journal of the Air & Waste Management Association,1998,48(12):1135-1145.

[ 9 ] 潘能婷. 新型微波适应型复合活性炭的制备及其微波再生性能研究[D]. 广州:华南理工大学,2010.  
PAN Neng-ting. Preparation of novel composite activated carbon with high applicability to microwave and its regeneration properties under microwave and its regeneration properties under microwave radiation [D]. Guangzhou:South China University of Technology,2010. (in Chinese)

[10] Yao M. Removal of volatile organic compounds from indoor air using regenerative activated carbon fiber cloth[D]. Houghton:Michigan Technological University,2008.

[11] 冒海燕,Zaher Hashisho,汪孙国,等. 微波加热方法制备活化生物质炭的研究[J]. 林产工业,2012,39(3): 30-34.  
MAO Hai-yan, Hashisho Z, WANG Sun-guo, et al. Preparation of activated biochar by microwave heating [J]. China Forest Products Industry,2012,39(3): 30-34. (in Chinese)