

热解活化法制备微孔发达椰壳活性炭 及其吸附性能研究



LIU Xue-mei

刘雪梅¹, 蒋剑春^{1*}, 孙康¹, 徐凡¹, 许玉^{1,2}

(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; 国家林业局林产化学工程重点开放性实验室; 江苏省生物能源与材料重点实验室, 江苏南京 210042;
2. 中国林业科学研究院林业新技术研究所, 北京 100091)

摘要: 以椰壳为原料, 采用热解活化法制备微孔发达活性炭。研究了活化温度、活化时间对活性炭孔结构和吸附性能的影响。实验结果表明: 活化温度为 900 °C, 活化时间为 4 h, 可制得比表面积为 994.42 m²/g 的微孔发达活性炭, 其碘吸附值为 1 295 mg/g, 亚甲基蓝吸附值为 135 mg/g。N₂ 吸附结果表明活性炭的平均孔径在 2 nm 左右, 总孔容积为 0.503 9 cm³/g, 其中微孔容积为 0.430 3 cm³/g, 微孔率达 85.39%。对该活性炭进行 CO₂ 动态吸附实验, CO₂ 饱和吸附容量为 56.61 mg/g, 在热解活化法制备椰壳过程中, 随着活化温度的升高和活化时间的延长, 活性炭的得率有不同程度的降低。

关键词: 活性炭; 椰壳; 活化; 微孔

中图分类号: TQ35; TQ424

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2012)02-0126-05

Preparation and Adsorption Properties of Activated Carbon with Developed Micropore from Coconut Shell by Pyrolysis Activation

LIU Xue-mei¹, JIANG Jian-chun¹, SUN Kang¹, XU Fan¹, XU Yu^{1,2}

(Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF; National Engineering Lab. for Biomass Chemical Utilization; Key and Open Lab. of Forest Chemical Engineering, SFA; Key Lab. of Biomass Energy and Material, Jiangsu Province, Nanjing 210042, China; 2. Institute of New Technology of Forestry, CAF, Beijing 100091, China)

Abstract: Activated carbons were prepared from coconut shell by pyrolysis activation. The effects of activation temperature and time on pore structure and adsorption properties of activated carbons were investigated. The results showed that the prepared carbon has mainly micropore under the condition of activation temperature at 900 °C for 4 hours. The surface area of the prepared carbon is 994.42 m²/g with the iodine adsorption of 1 295 mg/g and methylene blue adsorption of 135 mg/g. The results of N₂ adsorption showed that the average pore size of the activated carbon is around 2 nm. The micropore volume is 0.430 3 cm³/g and total pore volume of 0.503 9 cm³/g. This indicated that ratio of micropore is 85.39%. The results of CO₂ dynamic adsorption showed that the adsorption quality is up to 56.61 mg/g. With the increase of activation temperature and activation time, the yield of activated carbons is reduced at different degree, in the preparation of activated carbons from cocomt shell by carbonization.

Key words: activated carbon; coconut shell; activation; micropore

活性炭是一种利用生物质有机物质(木材、果壳、煤炭、石油焦等)制备的优质炭质吸附材料,具有孔隙结构发达、吸附能力强、化学性质稳定、易再生等特点,广泛应用于食品脱色除味、水质净化处理、气体分离贮存、溶液回收精制和催化剂载体等诸多领域^[1-7]。吸附剂性能的优劣往往取决于表面化学环境和纳米吸附空间这两个重要因素。吸附质分子与吸附剂孔径尺寸的匹配,可实现对分子的优先选择性

收稿日期: 2011-11-07

基金项目: 国家林业局林业公益性行业科研专项(201004051); 中国林科院林业新技术所基本科研业务费专项资金(CAFINT2009K02)

作者简介: 刘雪梅(1987-), 女, 山东临沂人, 硕士生, 研究方向为炭材料研究与应用; E-mail: aomeidouxue99@163.com

* 通讯作者: 蒋剑春(1955-), 男, 研究员, 博士, 博士生导师, 主要从事生物质能源和炭材料的研究开发工作;

E-mail: bio-energy@163.com.

吸附^[8]。通常情况下,为达到对某一种分子的优先吸附,需要对活性炭的孔径结构进行改变。大体来说,气相吸附应以微孔(孔隙直径<2 nm)^[9]结构为主(微孔容积占总孔容积的70%~90%)^[10],且孔径分布集中,可以尽快达到吸附平衡^[11-14]。微孔型活性炭在气体分离纯化、天然气贮存等方面具有重要的应用^[15],在当前对能源的需求量激增和二氧化碳问题日益严重的形势下,可以解决既能够稳定地供给能源,又能保护地球环境的严重问题^[2]。开发制备结构有序、孔径大小均一的微孔型专用活性炭具有重要意义。椰壳具有特殊的组织结构,密实度高,灰分低,机械强度高,成本低等特点,有利于微孔结构的生成,是制备活性炭的优质原料。通常情况下,采用水蒸气活化制备椰壳活性炭^[16-18],其微孔结构发达,比表面积高,但是该方法制备活性炭的得率低,耗能(活化温度一般在900~1100℃之间)^[2]高。本研究采用热解活化法,在不添加任何活性气体或化学试剂的密闭情况下,通过热解反应释放的气体自活化造孔,制备吸附性能优越的活性炭。探讨了工艺参数对微孔结构和吸附性能的影响,制备出的活性炭微孔比例高、CO₂吸附容量性能好。此方法与水蒸气活化法相比,具有生产工艺清洁简便、节能降耗、产品性能优良的特点。

1 实验

1.1 原料与试剂

将椰壳破碎、筛分,取0.85~2.00 mm做为实验原料,置于电热恒温鼓风干燥箱中,120℃下干燥6 h以备用。碘、亚甲基蓝、硫代硫酸钠等化学药品均采用分析纯。

1.2 实验方法

将10 g椰壳原料放入反应器(容积100 mL)内,进行反应前密闭活化处理。将处理后的反应器放入电阻炉,以10℃/min的升温速率从室温开始升温,升至活化温度(700~900℃),活化一定时间(1~6 h),待活化结束取出样品,经酸洗、水洗至中性,干燥后即产品。活性炭得率公式如下:

$$X = \frac{m_1}{m_2} \times 100\%$$

式中: X —活性炭得率,%; m_1 —活化结束试样质量,g; m_2 —原料质量,g。

1.3 结果表征

1.3.1 吸附性能测试 活性炭样品对碘和亚甲基蓝的吸附值检测按照《木质活性炭试验方法》GB/T 12496.8-1999^[19]和GB/T 12496.10-1999^[20]进行。

1.3.2 比表面积和孔径分布分析 吸附等温线、比表面积、孔径分布等性能的检测通过美国麦克公司生产的ASAP 2020全自动比表面积及孔隙度分析仪进行。在77 K下及相对压力(p/p_0) 10^{-6} ~1的范围内以氮气为吸附介质进行氮气吸附测定,测定前,样品需在350℃下脱气2 h。比表面积采用BET方法根据氮气吸附等温线计算;总孔容由相对压力0.995下,氮气单点吸附总量计算得到;中大孔孔容由BJH法得到;微孔孔容由总孔容与中大孔孔容的差值计算得到。孔径分布根据H-K方程进行表征。

1.3.3 CO₂吸附性能分析 按照《变压吸附精制氢气用活性炭》LY/T 1971-2011^[21],对活性炭样品进行CO₂吸附性能分析。将活性炭样品装入动态吸附实验装置的吸附管中,在20℃,气流量为1700 mL/min的条件下,测量CO₂质量随时间的变化。二氧化碳吸附率和吸附容量计算公式如下:

$$A = \frac{m_3 - m_2}{m_2 - m_1} \times 100\%$$

$$Q = 509.1 \times A$$

式中: A —二氧化碳吸附率,%; m_1 —吸附管的质量,g; m_2 —吸附前吸附管加炭的质量,g; m_3 —吸附后吸附管加炭及二氧化碳的质量,g; Q —在标准状态下颗粒活性炭的二氧化碳吸附容量,mL/g。

2 结果与讨论

2.1 活化温度对活性炭吸附性能的影响

温度是影响活性炭性能的最重要因素,首先考察了活化温度对椰壳活性炭得率和吸附性能的影响。确定活化时间为4 h,在不同活化温度下,得到实验结果如图1所示。

实验结果表明,随着活化温度的升高,活性炭的得率(图1(a))逐渐下降,活性炭对亚甲基蓝(图1(b))和碘(图1(c))的吸附值逐渐上升。在800℃前,得率下降和吸附值上升的趋势都比较平缓,温度超过800℃,得率和吸附值变化迅速。这是因为温度升高,使炭的内部表面积和孔隙得以发展,产生了大量的微孔和中孔,比表面积增加,对亚甲基蓝和碘的吸附值增加;生成孔隙同时,炭的烧失率逐渐增加,导致得率下降。由活化机理可推测,在密闭的情况下,对椰壳进行热解活化^[1]时产生大量的CO、CO₂、CH₄和水蒸气等气体。气体从椰壳原料内部逸出,产生部分孔隙;温度升高,逸出的气体以及反应器内部部分空气作为烟道气对椰壳产生物理活化(水蒸气活化温度在750℃以上;二氧化碳活化温度在850-1100℃之间)^[2],温度超过800℃,水蒸气和二氧化碳共同作用,使得原料反应迅速,生成大量孔隙。

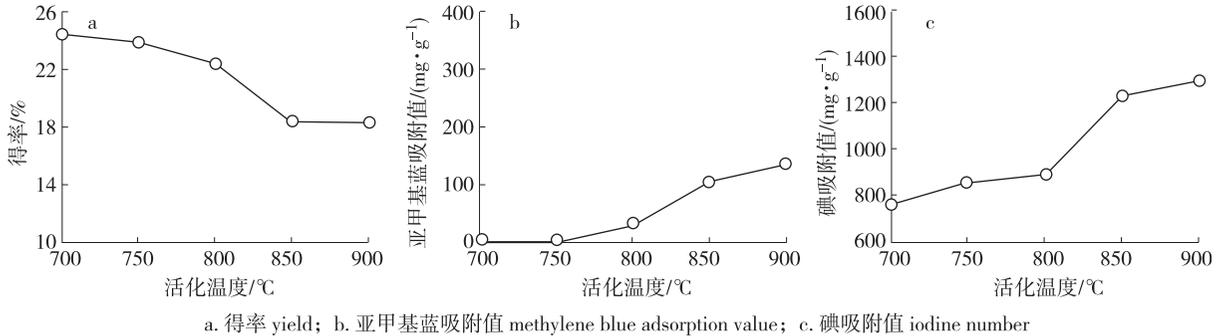


图1 活化温度对得率和吸附性能的影响

Fig. 1 Effect of activation temperature on yield and adsorption property

2.2 活化时间对活性炭吸附性能的影响

在考察了活化温度对活性炭吸附性能及孔结构影响的基础上,选择对孔结构影响最大的温度900℃为活化温度,探讨活化时间对活性炭得率和吸附性能的影响,实验结果如图2所示。

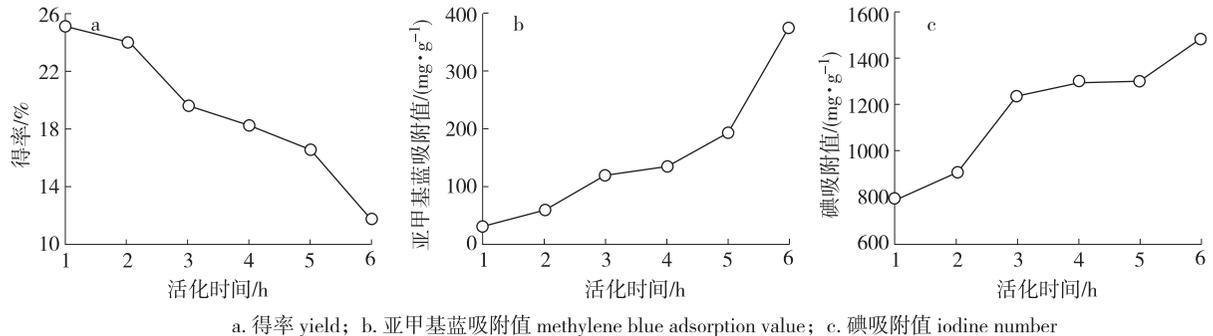


图2 活化时间对得率和吸附性能的影响

Fig. 2 Effect of activation time on yield and adsorption property

由实验结果可知,活化时间延长,活性炭的得率(图2(a))逐渐下降,活性炭对亚甲基蓝(图2(b))和碘(图2(c))的吸附值逐渐上升。因为时间延长,使得原料内部活化反应愈加充分,内部孔隙增加迅速。烧失率增加,导致活性炭的得率下降,孔隙增多使得吸附值上升。当活化时间超过5h时,活性炭得率和吸附值变化迅速。由于时间的延长,使得原料内部新生孔隙的同时,部分微孔结构孔壁坍塌破坏,合并成较大孔隙,而且孔壁的破坏速率比孔隙的形成快。活性炭对亚甲基蓝的吸附值呈倍数增加解释了这一现象。

2.3 孔结构参数

取活化温度为700、800和900℃,活化时间为4h的活性炭样品,分别标记为AC700、AC800和AC900。分析活性炭样品的比表面积、孔容、孔径等孔结构参数,结果如表1所示。结果显示,温度升高,活性炭的比表面积、孔容都呈上升的趋势,微孔率有所下降,平均孔径略有增加。表明温度升高,有利于活性炭孔隙结构的生成。由于微孔生成的同时,部分孔壁坍塌、合并成大孔,并且新生孔的速率低于坍塌、合并的速率,使得活性炭的平均孔径略有增加,微孔比例有所下降,但仍然在85%以上。

表1 样品的孔结构特性

Table 1 Pore structure parameters of samples

样品 ¹⁾ samples	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{meso}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro}}/V_{\text{total}}/\%$	平均孔径 d/nm
AC700	557.83	0.2663	0.2453	0.0210	91.11	1.91
AC800	703.88	0.3493	0.3034	0.0459	86.86	1.99
AC900	994.42	0.5039	0.4303	0.0736	85.39	2.03

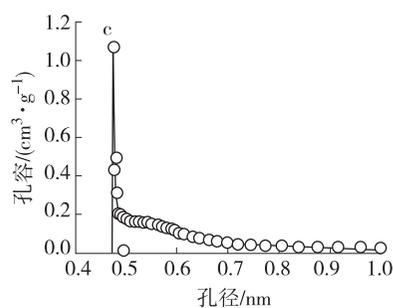
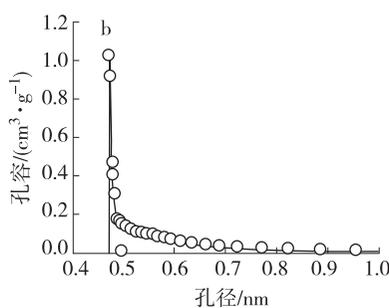
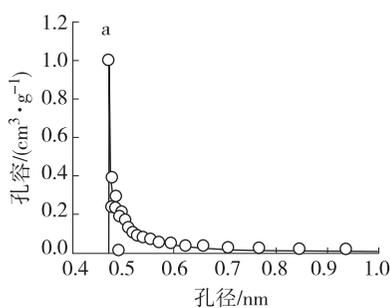
1) AC700, AC800, AC900: 活性炭活化温度为 700、800、900 °C activated carbons of activation temperature at 700, 800, 900 °C

2.4 吸附等温线及孔径分布

取上述 3 种活性炭样品进行氮气吸附实验,绘制氮气吸附等温线如图 3 所示。

由图可见,3 种样品的吸附等温线均为 I 型,表明此组活性炭均为微孔型吸附剂。在极低的相对压力下,样品的吸附量急剧增加,这种吸附行为与微孔集中分布密切相关。在相对压力大于 0.1 时,吸附量基本达到饱和,随着相对压力的增加,吸附量略有增加,基本为一平台。3 种样品的吸附类型一致,但吸附平台高低、脱附滞后程度均不相同。随着活化温度的升高,吸附容量逐渐增大,脱附滞后略有出现,但仍然保持较好的吸附平台。由此断定,3 种样品的吸附过程主要为微孔填充,微孔孔径分布集中,微孔容积随活化温度升高逐渐增大。并由表 1 的孔径参数和图 4 孔径分布得到进一步证实。

采用 HK 方法计算活性炭样品的微孔孔径分布,如图 4 所示,3 种样品的极微孔(孔径<0.7 nm)分布比较集中,主要分布在 0.47-0.7 nm 之间。3 种样品曲线积分面积比较,AC900 对应的微孔容积最大,AC700 对应的微孔容积最小,说明升高活化温度,微孔容积明显增大,有利于制备微孔型活性炭。



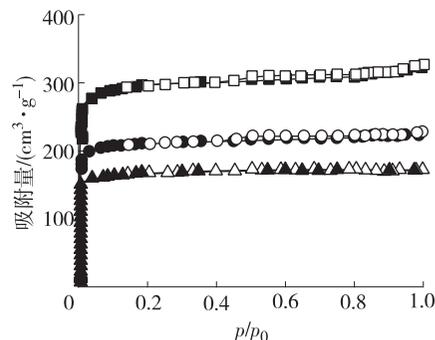
a. AC700; b. AC800; c. AC900

图4 样品的微孔孔径分布

Fig. 4 Micropore size distribution of samples

2.5 样品对 CO₂ 的吸附

20 °C 下,对 AC700、AC800 和 AC900 这 3 种样品进行了 CO₂ 动态吸附实验。在基本完成吸附的相同时间下,实验结果所示,AC700 的 CO₂ 的饱和吸附容量为 38.08 mL/g,AC800 的 CO₂ 的饱和吸附容量为 47.87 mL/g,AC900 的 CO₂ 的饱和吸附容量为 56.61 mL/g。实验结果表明,随着活化温度的升高,活性炭样品的 CO₂ 的吸附容量增加。CO₂ 的吸附容量是孔结构的直观反映,温度升高,CO₂ 吸附量增加,表明活性炭的微孔容积增加。对 CO₂ 吸附质而言,吸附材料的孔径越小,吸附势越大,对 CO₂ 的吸附能力越强,尤其是孔径小于 2 nm 的微孔有利于的吸附^[22]。



吸附等 adsorption:

—■— AC900; —●— AC800; —▲— AC700

脱附等 desorption:

—□— AC900; —○— AC800; —△— AC700

图3 样品的氮气吸附等温线

Fig. 3 N₂ adsorption isotherms of activated carbons

3 结论

3.1 以天然椰壳为原料,在 900 °C 下活化 4 h 制备比表面积为 994.42 m²/g,微孔率达到 85.39% 的微孔发达椰壳活性炭。该活性炭的碘吸附值为 1 295 mg/g,亚甲基蓝吸附值为 135 mg/g,与市售椰壳活性炭质量相当。N₂ 吸附结果表明该样品平均孔径集中在 2 nm 左右,总孔容积为 0.503 9 cm³/g,微孔容积为 0.430 3 cm³/g。此条件下制备的活性炭得率为 18.24%。

3.2 热解活化法制备椰壳活性炭过程中,活化温度是影响活性炭得率的重要因素。活化温度升高,由 700 °C 升至 900 °C、活性炭的烧失率增加,得率下降,由 24.4% 降低到 18.2%。活化时间延长,由 1 h 延长至 6 h,亦使活性炭烧失率增加,得率下降,由 25.1% 下降到 11.8%。

3.3 在 900 °C 下活化 4 h 制备的椰壳活性炭,其 CO₂ 动态吸附实验结果表明,在 20 °C,气流量为 1 700 mL/min 的条件下,该活性炭对 CO₂ 的饱和吸附量为 56.61 mg/g。

参考文献:

- [1] 安鑫南. 林产化学工艺学[M]. 北京:中国林业出版社,2002:412435.
- [2] 立本英穉,安部郁夫. 活性炭的应用技术其维持管理及存在问题[M]. 南京:东南大学出版社,2002.
- [3] PATTANAYAK J, MONDAL K, MATHEW S, et al. A Parametric evaluation of the removal of As(V) and As(III) by carbon-based adsorbents[J]. Carbon, 2000, 38(4):589596.
- [4] 陈超,沐万孟,江波,等. 苯乳酸发酵液脱色工艺及吸附方程的探讨[J]. 化学工程, 2009, 37(7):48.
- [5] BALATHANIGAIMANI M S, SHIM W G, LEE M J, et al. Adsorption isotherms of benzene and toluene on corn grain-based carbon monolith at (303.15, 313.15, and 323.15) K[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2008, 53(3):732736.
- [6] 杜云波,王彦庆,王汉斌,等. 包膜活性炭吸附血液灌流清除人血浆中毒鼠强的实验[J]. 中国组织工程研究与临床康复, 2007, 11(26):51545153.
- [7] 王同华,焦婷婷,柴春玲. 活性炭吸附回收油气研究[J]. 石油炼制与化工, 2009, 40(9):6965.
- [8] 申文忠,郑经堂. 苯的气相沉积和酚醛树脂的浸渍热解对活性炭孔结构的影响[C]//2004年全国活性炭学术研讨会论文集. 海口:[出版者不详], 2004:114120.
- [9] GREGG S J, SING K S W. Adsorption, Surface Area, and Porosity[M]. London: Academic Press, 1982.
- [10] 解强,张香兰,宫国卓. 炭质吸附材料孔结构调节方法研究进展[C]//2003年第六届全国新型炭材料学术研讨会论文集. 昆明:[出版者不详], 2003:170176.
- [11] STAVROPOULOS G G, ZABANIOTOU A A. Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2005, 82(1/2):7985.
- [12] LEGROURIA K, KHOUYA E, EZZINE M, et al. Production of activated carbon from a new precursor molasses by activation with sulphuric acid[J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 118(1/2/3):259263.
- [13] HU Zhong-hua, GUO Hui-min, SRINIVASAN M P, et al. A simple method for developing mesoporosity in activated carbon[J]. Separation and Purification Technology, 2003, 31(1):4752.
- [14] YANG Ting, LUA A C. Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by potassium hydroxide activation[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2003, 63(1/2/3):113124.
- [15] 孙康,蒋剑春. 国内外活性炭的研究进展及发展趋势[J]. 林产化学与工业, 2009, 29(6):98104.
- [16] SAI P M S. Development of the pore-size distribution in activated carbon produced from coconut shell char in a fluidized-bed reactor[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2005, 44(1):5160.
- [17] 王宁,苏伟,周理,等. 水蒸气活化法制备椰壳活性炭的研究[J]. 炭素, 2006(2):4448.
- [18] 苏伟,周理,周亚平. 椰壳炭制备高比表面积活性炭的研究[J]. 林产化学与工业, 2006, 22(2):4952.
- [19] 中国林业科学研究院林产化学工业研究所 GB/T 12496. 8-1999 木质活性炭试验方法 碘吸附值的测定[S]. 北京:中国标准出版社, 19991110.
- [20] 中国林业科学研究院林产化学工业研究所 GB/T 12496. 10-1999 木质活性炭试验方法 亚甲基蓝吸附值的测定[S]. 北京:中国标准出版社, 19991110.
- [21] 中国林业科学研究院林产化学工业研究所 LY/T 1971-2011 变压吸附精制氢气用活性炭[S]. 北京:中国标准出版社, 19991110.
- [22] 邓洪贵,霍素敏,葛明,等. 沥青基球状活性炭对 CO₂ 的吸脱附性能研究[J]. 炭素技术, 2010, 29(2):45.