

KOH 活化法制备煤基活性炭及其吸附性能研究

丁赛赛¹ 刘高旗^{1,2} 许红亮^{1*} 杨碧野¹

(1.郑州大学材料科学与工程学院,郑州 450001;
2.苏州市湘园特种精细化工有限公司,苏州 215001)

摘 要 研究了以无烟煤为原料,通过预炭化、再采用 KOH 活化法制备煤基活性炭的工艺。利用场发射扫描电子显微镜(SEM)研究了活性炭的显微结构,并测试了活性炭对甲基橙(MO)的吸附性能。结果表明:无烟煤炭化产物与 KOH 质量比(炭碱比)、活化温度、活化时间对煤基活性炭显微结构及吸附性能有显著影响。在炭碱比为 1:1、活化温度为 900℃、活化时间 1h 的条件下,能制备出吸附性能良好的活性炭材料,吸附 15min 时对 MO 的吸附率可达到 89.6%。

关键词 无烟煤,KOH 活化,活性炭,吸附性能

Preparation and adsorption property of coal based activated carbon by KOH activation method

Ding Saisai¹ Liu Gaoqi^{1,2} Xu Hongliang¹ Yang Biye¹

(1.School of Materials Science and Engineering,Zhengzhou University,Zhengzhou 450001;
2.Suzhou Xiangyuan Special Fine Chemical Co.,Ltd.,Suzhou 215001)

Abstract Coal-based activated carbons were prepared from anthracite using pre-carbonization and then KOH activation method.The microstructure of activated carbons was characterized using field emission scanning electron microscope (SEM),and their adsorption property for methyl orange (MO) were investigated.The results showed that the mass ratio of carbonization product of anthracite to KOH (mass ratio of coke to alkali),activation temperature and activation time had important effects on the microstructure and adsorption performances of activated carbons.When the ratio of coke to alkali was 1:1 and activated at 900℃ for 1 h,the activated carbon with excellent adsorption performance was prepared.The adsorption rate of MO on the as-prepared activated carbon reached as high as 89.6% after adsorbing for 15min.

Key words anthracite,KOH activation,activated carbon,adsorption property

活性炭具有发达的孔隙结构,丰富的表面官能团和巨大的比表面积,以及较高的机械强度和化学稳定性,失效后容易再生等优点,在环境保护、新能源材料、化学工业和食品加工等领域得到了广泛应用^[1-8],需求量逐年增长。因此,活性炭的制备、性能改善及应用领域拓展一直是研究的重点。

Wennerberg 等^[8]提出的 KOH 活化法已成为高性能活性炭的常用制备方法之一,可采用多种原料利用该法制备出性能较好的活性炭^[8-23]。

我国具有丰富的煤炭资源,但是煤炭产品结构较单一,多作为燃料煤使用,产品附加值较低。以煤炭为原料制备活性炭,既可提高煤炭资源的综合效

益,又可满足日益增长的活性炭需求。然而,各矿区煤炭的成因、类型、成分和变质程度等差异较大,活性炭的制备工艺也不尽相同^[1-3,5-6,8-9,20]。

河南永城矿区为我国重要的无烟煤基地,本研究以该区无烟煤为原料、KOH 为活化剂,探讨了 KOH 用量、活化温度、活化时间对活性炭制备的影响规律,获得了吸附性能最佳的煤基活性炭。

1 实验部分

1.1 原料

无烟煤,河南永城矿区河南煤业化工集团,将其进行粉碎、研磨和筛分后,获得粒度小于 43μm 的煤

基金项目:河南省高等学校重点科研项目计划资助课题(15A430010)

作者简介:丁赛赛(1990-),女,硕士研究生,主要研究方向为环境工程材料。

联系人:许红亮,博士,教授。

粉,煤的工业分析及元素分析结果见表 1;KOH、盐酸、甲基橙(MO),均为分析纯;N₂(纯度≥99.999%);CO₂(纯度≥99.995%)。

表 1 无烟煤的工业分析与元素分析(质量分数)

工业分析/%				元素分析/%				
M _{ad}	A _d	V _d	FC _d	C	H	N	O	S _t
0.70	10.79	7.19	81.84	81.93	3.44	1.12	1.45	0.47

注:ad 为空气干燥基;d 为干燥基;M 为水分;A 为灰分;V 为挥发分;FC 为固定碳含量。

1.2 煤基活性炭的制备

将无烟煤粉末放入管式高温电阻炉中,在流速 100mL/min 的 N₂ 气氛下,以 5℃/min 的速率从室温逐渐升温至 600℃,保温 2h 后,随炉冷却至室温,完成炭化过程,得炭化产物。

将炭化产物(炭)与 KOH(碱)按不同的质量比(炭碱比,5:1、3:1、1:1、1:2,分别记为 X=51、31、11、12)配料、混合均匀后,放入管式高温电阻炉中,在流速 100mL/min 的 N₂ 气氛下,以 5℃/min 的速率从室温分别升温至 800、850、900 和 950℃(分别记为 Y=80、85、90、95),保温不同时间(分别为 0.5、1 和 2h,记为 Z=0.5、1、2)后,随炉冷却至室温,完成化学活化过程。所得活化产物采用盐酸酸洗、水洗至中性,干燥、研磨后制得煤基活性炭,分别记做 S-X-Y-Z,如 S-11-90-1 代表炭碱比 1:1、活化温度 900℃、保温 1h 制得的活性炭。

1.3 表征与测试

采用场发射扫描电子显微镜(SEM,JSM-7500F 型,日本 JEOL 公司)表征样品的形貌、粒度、孔径和孔结构等显微结构特征。

以活性炭对 MO 的吸附率评价其吸附性能。首先,配制浓度为 10mg/L 的 MO 溶液;然后,将 20mg 活性炭样品加入到 200mL MO 溶液中,超声分散并搅拌,期间分别在 t=5、15、30、45 和 60min 时取 3~5mL 液体样,6000r/min 的转速下离心分离 6min 后,将上层不含活性炭颗粒的 MO 溶液装于比色皿中,利用紫外-可见分光光度计(UV-1800PC 型)测试 MO 溶液的残余吸光度曲线,扫描范围为 650~300nm。以 MO 最大吸收峰的特征波长 461nm 处的吸光度值为基准,根据 MO 溶液的初始吸光度,以及吸附反应后 MO 溶液的残余吸光度,计算出活性炭对 MO 的吸附率(D)见式(1)。吸附率越高,说明活性炭的吸附性能越好。

$$D = (1 - \frac{A_s}{A_0}) \times 100\%$$

(1)

式中,A₀ 为 MO 初始溶液的吸光度;A_s 为吸附时间 t 时刻 MO 溶液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 炭碱比对活性炭显微结构和吸附性能的影响

炭碱比对活性炭显微结构的影响见图 1。由图可知,无烟煤炭化产物与 KOH 混合并在 900℃ 活化 2h 后,所得活性炭样品的表面凹凸不平,出现了许多纳米孔[图 1(a)],以及尺寸更大的孔,这些大孔内壁又出现更多的次级小孔[图 1(b)]。这是因为 KOH 在活化过程中具有开孔和扩孔作用,400~600℃ 时,KOH 及其转化产物(K₂CO₃ 和 K₂O)与炭化产物中碳原子反应,形成大量的微孔;温度高于 600℃ 时,主要是 K₂CO₃ 和 K₂O 与微孔结构骨架上的碳原子反应,刻蚀碳骨架使微孔逐渐扩大为中、大孔,同时,高温水蒸汽也会使活性炭基体中的芳香片层扭曲或变形,也形成新的孔隙^[8]。而且,本实验还预先对无烟煤进行了炭化处理,在此过程中,无烟煤的易挥发组分分解、逸出,形成一定量的初始孔隙。这些初始孔隙缩短了 KOH 进入反应场所的时间,并可增大 KOH 与炭化产物的接触面积,从而促使反应充分进行。

炭碱比对活性炭的显微结构有显著影响。当炭碱比为 5:1 时,样品所含的宏观大孔较少[图 1(b)],这显然是 KOH 用量少、与碳原子反应不充分的缘故;当炭碱比为 1:1 时,样品的宏观大孔发育[图 1(c)],这将对活性炭的吸附性能产生影响。

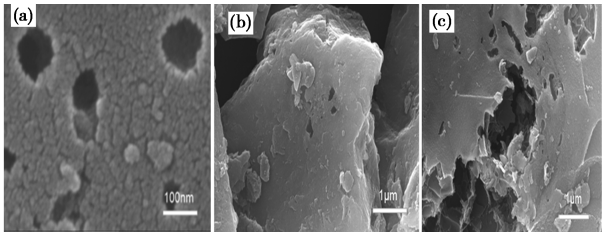


图 1 不同炭碱比所制活性炭的 SEM 图
[(a)S-51-90-2,×200000;(b)S-51-90-2,×20000;
(c)S-11-90-2,×20000]

活性炭样品对 MO 的吸附曲线见图 2。由图可知,S-51-90-2 和 S-31-90-2 对 MO 的吸附率极低。S-11-90-2 和 S-12-90-2 对 MO 的吸附率大幅提高,吸附 5min 后的吸附率均超过了 75%,吸附 15min 时达到了 86%,并逐渐趋于平衡。由于二者的吸附性能相近,从节约生产成本的角度考虑,炭碱比宜选择为 1:1。

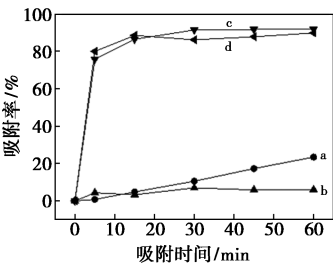


图 2 不同炭碱比所制活性炭对 MO 的吸附曲线图
(a:S-51-90-2;b:S-31-90-2;c:S-11-90-2;d:S-12-90-2)

2.2 活化温度对活性炭显微结构和吸附性能的影响

在不同温度下活化反应 2h,观察所得活性炭显微结构的变化,结果见图 3。由图可知,在 800℃活化时,S-11-80-2 的孔结构不发达,宏观大孔数量较少[图 3(a)]。活化温度提高至 850℃[图 3(b)和(c)]、900℃[图 1(c)],发现孔结构发育较好,这显然是温度升高后 KOH 与碳反应加剧的结果,也是无烟煤炭化后再进行活化处理的主要目的,将有助于提高活性炭的吸附性能。950℃活化所形成的孔更多、更发达[图 3(d)],但是大量的小孔被扩大、合并为大孔,可能会影响其吸附能力。

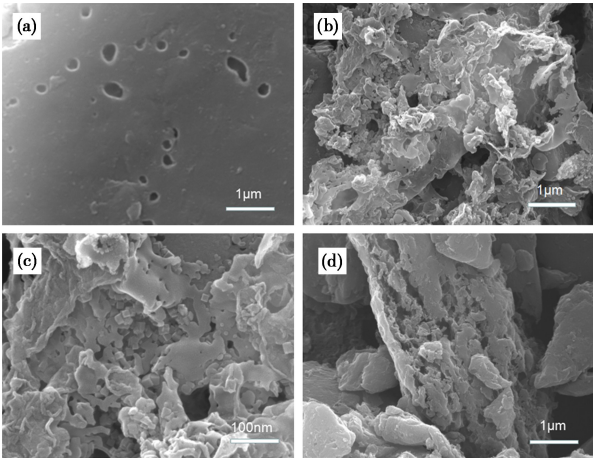


图 3 不同活化温度所制活性炭的 SEM 图
[(a)S-11-80-2,×20000;(b)S-11-85-2,×20000;
(c)S-11-85-2,×50000;(d)S-11-95-2,×20000]

不同活化温度所制活性炭对 MO 的吸附曲线见图 4。由图可知,活性炭对 MO 的吸附率随吸附时间的延长逐步增大,活化温度对活性炭的吸附性能有重要影响。活性炭的活化温度由 800℃升高至 850℃,对 MO 的吸附率大幅提高,吸附 5min 的吸附率由 30.5%提高至 69.6%。900℃时的吸附性能与 850℃相比略有提高。当活化温度继续升高至 950℃时,活性炭的吸附率反而有所降低,吸附 5min 的吸附率降低至 51.5%。上述变化规律与 SEM 观

测的孔结构变化趋势相符。因此,活性炭的最佳活化温度为 900℃,吸附 30min 后对 MO 的吸附率高达 91.5%,并达到吸附平衡。

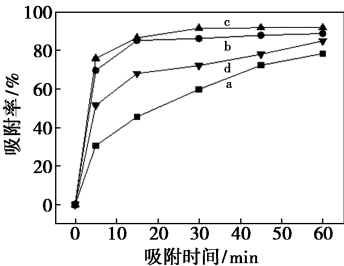


图 4 不同活化温度所制活性炭对 MO 的吸附曲线图
(a:S-11-80-2;b:S-11-85-2;c:S-11-90-2;d:S-11-95-2)

2.3 活化时间对活性炭显微结构和吸附性能的影响

在 900℃下活化不同时间的活性炭 SEM 图见图 5。由图可知,活化 0.5h 时 KOH 与炭化产物之间的反应不充分,S-11-90-05 表面的宏观大孔较少[图 5(a)];随着活化时间的延长,1 和 2h 时,活性炭的孔隙率逐步提高[图 5(b)和图 1(c)]。

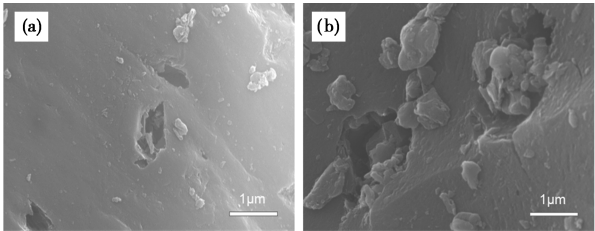


图 5 不同活化时间所制活性炭的 SEM 图
[(a)S-11-90-05;(b)S-11-90-1]

不同活化时间所制活性炭对 MO 的吸附曲线见图 6。由图可知,活化时间对活性炭的吸附能力也有较大影响。活化 0.5h 时,活性炭对 MO 的吸附率显著低于活化 1 和 2h 时,而后两者的吸附率基本相同。由此可见,炭碱比为 1:1、活化温度为 900℃时,活化 1h 即可制备出吸附性能良好的活性炭材料,其吸附 15min 时对 MO 的吸附率即达到 89.6%。

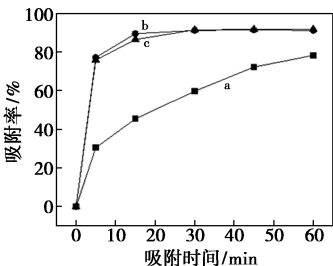


图 6 不同活化时间所制活性炭对 MO 的吸附曲线图
(a:S-11-90-05;b:S-11-90-1;c:S-11-90-2)

3 结论

以无烟煤为原料、KOH 为活化剂,采用预炭化再进行化学活化的方法可以制备出吸附性能较好的活性炭。炭碱比、活化温度和活化时间对煤基活性炭的显微结构和吸附性能有重要影响。最佳的制备工艺为:炭碱比 1:1,活化温度 900℃,活化时间 1h,所制活性炭样品具有良好的吸附性能,吸附 15min 时对 MO 的吸附率即达 89.6%。

参考文献

- [1] 陈俊越,王慧敏,李志娟.煤基活性炭的制备及其对冶炼废水中镍离子的吸附[J].净水技术,2015,34(3):36-40.
- [2] 张高峰,张治国,高艳芳,等.煤基活性炭的制备及其作为超级电容器电极材料的研究[J].内蒙古工业大学学报:自然科学版,2014,33(4):273-277.
- [3] 葛欣宇,武占省,闫豫君,等.氨水改性增强煤基活性炭对砷的吸附性能研究[J].石河子大学学报:自然科学版,2016,34(1):92-99.
- [4] 莫冰玉,唐玉斌,陈芳艳,等.磁性活性炭的制备及其对水中甲基橙的吸附[J].环境工程学报,2015,9(4):1863-1868.
- [5] 张中华,解强,王燕,等.煤基活性炭孔结构对电化学性能的影响[J].中国矿业大学学报,2013,42(3):448-453.
- [6] 谌伦建,邢宝林,马亚芬,等.氨解改性煤基活性炭电极材料的电化学性能[J].中国矿业大学学报,2013,42(3):454-460.
- [7] Trang V T,刘文静,赵广杰.化学活化处理天然植物碳纤维的结构与性能[J].化工新型材料,2015,43(12):5.
- [8] Wennerberg A,John T.Process for increasing the surface area of active carbons;US,3817874[P].1974-06-18.
- [9] 邢宝林,谌伦建,张传祥,等.KOH 活化法制备褐煤基活性炭的活化机理研究[J].中国矿业大学学报,2014,43(6):1038-1045.
- [10] 赵强,薛雅荣,白玉龙,等.改性玉米秸秆吸附 Cu^{2+} 的研究[J].化工新型材料,2016,44(5):215-217.
- [11] 赵阳,高建民,郝新敏,等.基于 KOH 活化法的核桃壳基活性炭制备及其表征[J].安全与环境学报,2016,16(2):262-266.
- [12] 舒成,李克健,杨葛灵,等.原料灰分及脱灰工艺对 KOH 活化法制备活性炭的影响[J].炭素技术,2016,35(2):28-31.
- [13] 柏松,梁健,蔡勤,等.KOH 活化芒果核制备活性炭及其吸附性能研究[J].化学试剂,2016,38(1):18-21.
- [14] 林淑萍,徐浩,罗诗渊,等.新型沥青基高比表面积活性炭的制备及性能[J].化工新型材料,2015,43(12):137-139.
- [15] Liang J,Qin C A I,Bo L I,et al.Preparation and adsorption properties of activated carbon from glutinous rice straw by KOH method[J].Agricultural Science & Technology,2015,16(11):2549-2551.
- [16] 卫新来,俞志敏,吴克,等.KOH 活化制备脱水污泥活性炭[J].应用化工,2015,44(3):463-465.
- [17] 朱亚红,杜巍,苏印泉,等.KOH 活化法制备沙柳枝木活性炭的研究[J].中国农学通报,2015,31(22):26-31.
- [18] 耿莉莉,张宏喜,李学琴.KOH 活化法制备棉秆基活性炭的研究[J].湖北农业科学,2015,54(14):3489-3491.
- [19] Kuznetsov B N,Chesnokov N V,Tsyganova S I,et al.Porous carbon materials produced by the chemical activation of birch wood[J].Solid Fuel Chemistry,2016,50(1):23-30.
- [20] Kubota M,Hata A,Matsuda H.Preparation of activated carbon from phenolic resin by KOH chemical activation under microwave heating[J].Carbon,2009,47(12):2805-2811.
- [21] Wu F C,Wu P H,Tseng R L,et al.Preparation of activated carbons from unburnt coal in bottom ash with KOH activation for liquid-phase adsorption[J].Journal of Environmental Management,2010,91(5):1097-1102.
- [22] Kawano T,Kubota M,Onyango M S,et al.Preparation of activated carbon from petroleum coke by KOH chemical activation for adsorption heat pump[J].Applied Thermal Engineering,2008,28(8):865-871.
- [23] Abdelhakim E,Zulamita Z B,Francisco C M,et al.Activated carbons from KOH-activation of argan (argania spinosa) seed shells as supercapacitor electrodes[J].Bioresource Technology,2012,111:185-190.

收稿日期:2016-12-20

洛阳师院制备出 V_2O_5 锂离子正极材料

日前,洛阳师范学院化学化工学院毋乃腾与合作者一起,利用嵌段共聚物为形貌控制剂,通过对 V_2O_5 晶面取向的控制以及诱导,实现了 V_2O_5 循环稳定性的提升。

常见的锂离子电池正极材料的放电克容量一般为 120~180mA 时,难以达到未来能量存储转换的要求。 V_2O_5 是一种典型的层状氧化物,其理论克容量可达 294mA 时,还拥有成本低和易制备的优势,是高性能电池潜在的正极选择之一。但是, V_2O_5 的应用常常受到其本身导电性和循环性能差的限制。

研究人员通过在水热反应中添加长链的嵌段共聚物,

可控合成了具有一维结构的低价钒自掺杂的钒酸铵前驱体,再通过热处理,得到了剑麻状的 V_2O_5 正极材料。该材料可以有效降低充放电过程中的副反应,其稳定的晶面暴露、四价钒的自掺杂和一维片状结构协同作用,实现了 V_2O_5 倍率性能和循环稳定性的极大提升,所制备的 V_2O_5 在电流密度为 300mA/g 时,循环 400 周后,克容量还保持在 187mA 时,容量衰减仅为每周期 0.06%;3000mA/g 的放电电流下,克容量可达 105mA 时;1500mA/g 的电流密度下循环 300 次,容量衰减为每周期 0.1%,展现出良好的电化学性能。(新型)