

煤制活性炭工艺及吸附性能研究

邵景景¹,熊楚安¹,孙晓楠²

(1. 黑龙江科技大学 环境与化工学院,黑龙江 哈尔滨 150022

2. 黑龙江科技大学 工程训练与基础试验中心,黑龙江 哈尔滨 150022)

摘要:以黑龙江煤制备活性炭,用正交试验法,考察原料煤种、碱炭比、活化温度、活化时间等因素对活性炭碘吸附值的影响,筛选出适宜煤种并获得了较适宜工艺条件:经酸洗脱灰的勃利煤,活化温度 900℃,炭活化时间 110 min,碱炭比 5/1 为最佳试验条件。在此条件下所得活性炭的碘吸附值已达 2012 mg/g,比表面积达到 1847 m²/g,其在水溶液中苯酚的吸附动力学研究表明,活性炭对苯酚的吸附符合二级吸附动力学模型,二级吸附速率常数 k_2 为 $7.648 \times 10^{-3} \text{ g}/(\text{mg} \cdot \text{min}^{-1})$ 。

关键词:活性炭;炭活化反应;黑龙江煤;吸附

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2017.05.025

中图分类号:TD989;TQ424.11 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2017)05-0111-04

黑龙江省煤炭种类齐全,采煤上还处于原矿开发阶段,在具有高附加值的深加工精细产品方面缺少有效的开发^[1]。以煤为原料生产高比表面积活性炭,因其具有发达的微孔结构和超强的吸附性能,在材料领域有较好的应用前景。活性炭的制备方法通常情况下有两种,即气体活化法和化学活化法,其中化学活化法常见的化学活化剂有 KOH^[2]、NaOH^[3]、H₃PO₄^[4]、ZnCl₂^[5]等,并且以 KOH 为活化剂制得的活性炭的吸附性能较优异^[6]。以煤为原料生产高附加值的活性炭产品,是拓宽黑龙江省煤炭深加工领域的一种有效的途径。

1 试验部分

1.1 原料、试剂和仪器

选取勃利、依兰和双鸭山为煤种产地,选择煤种分别为无烟煤、长焰煤和弱黏煤(分别记作 BC、YC 及 SC),其煤质分析见表 1。

表 1 原煤的工业分析和元素分析

Table 1 Industry and element analysis of coal samples

煤种	工业分析/wt%			元素分析/wt%, daf				
	M _{ad}	A _d	V _{daf}	C	H	O	N	S
BC	3.56	10.65	9.97	80.23	5.76	12.78	1.08	0.15
YC	3.61	2.72	42.34	75.28	4.89	17.83	1.83	0.17
SC	2.81	11.68	46.48	77.98	5.54	15.87	0.38	0.23

试验设备主要有活性炭制备反应器、球磨机、超级恒温水浴锅、0~0.074 mm 目套筛、751 紫外分光

光度计、MX2600 型扫描电子显微镜、ASIMP 物理化学吸附仪等。试验用活化剂为高品质片状 KOH(工业纯>99%),其他试剂盐酸(5%)、硫代硫酸钠标准液(0.1 mol/L)、碘标准液(0.1 mol/L)、苯酚溶液及淀粉指示剂等。

1.2 活性炭的制备

原料煤先进行破碎、筛分至 0.074 mm,然后以盐酸预处理,干燥后备用。称取一定质量煤样加入所需比例的 KOH,搅拌混合后放入镍坩埚,并置于通入 N₂ 的马弗炉中,加热,升温速度为 10℃/min,至所需炭活化温度后停止加热,保温降至常温。以 HCl 洗涤样品,后以去离子水洗涤至中性,约 110℃ 下置于干燥箱中 24 h,即得活性炭样品,测定其碘吸附值。

1.3 活性炭的吸附动力学试验

取苯酚溶液 50 mL(浓度为 100 mg/L),加入 0.5 g 制得的活性炭样品,振荡 15、30、45、60、90 和 120 min 后抽滤分离,测定滤液中剩余苯酚浓度,计算其吸附量。

2 结果与讨论

分别将活化温度、活化时间、碱炭比(即活化剂与原料煤的质量比)及煤种作为考察指标,设计 L₉(3⁴) 正交试验。活性炭制备因素水平见表 2,试验结果见表 3,不同因素的试验果见图 1。

收稿日期:2017-01-23;改回日期:2017-02-26

基金项目:哈尔滨市科技创新人才专项资金研究项目(2014RFXJ110)

作者简介:邵景景(1970-),男,教授,硕士,研究方向为煤综合利用。

表 2 因素水平
Table 2 Factor level

水平	A 活化温度 /℃	B 炭活化时间 /h	C 碱炭 比	D 煤种
1	850	30	4/1	SC
2	900	60	5/1	BC
3	950	110	6/1	YC

表 3 正交试验
Table 3 Orthogonal test

编号	A	B	C	D	碘吸附值 δI_2 /($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
1	850	30	4/1	SC	1189
2	850	60	5/1	BC	1982
3	850	110	6/1	YC	1723
4	900	30	5/1	YC	1541
5	900	60	6/1	SC	1682
6	900	110	4/1	BC	1842
7	950	30	6/1	BC	1801
8	950	60	4/1	YC	1418
9	950	110	5/1	SC	1802
K1	1631.333	1510.333	1483.000	1611.000	
K2	1688.333	1694.000	1775.000	1875.000	
K3	1673.667	1789.000	1735.333	1560.000	
R	57.000	278.667	292.000	314.333	

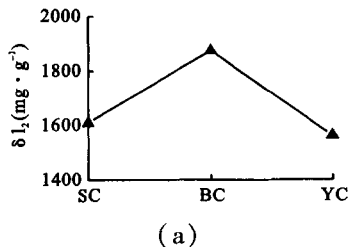
2.1 产品性能影响因素分析

2.2.1 影响因素主次分析

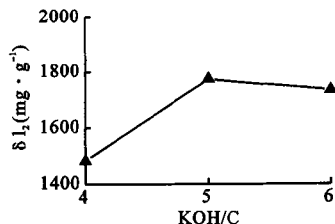
产品性能指标以碘吸附值作测试,由表 3 可知:对产品性能影响的因素由大至小的顺序为 $R_D > R_C > R_B > R_A$,即影响最大为煤种,碱炭比其次,炭活化时间再次,活化温度的影响最小。

2.2.2 原料煤种

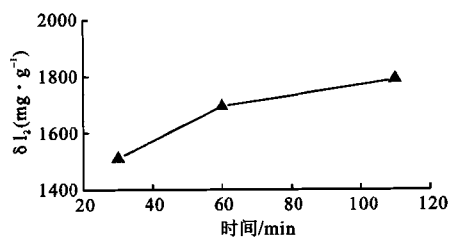
由图 1a 可知,在 3 种煤中最适宜制备活性炭的为勃利煤。



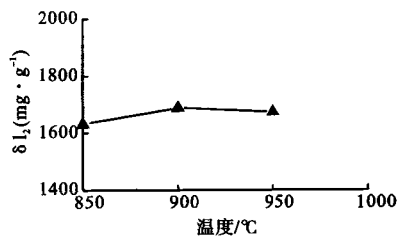
(a)



(b)



(c)



(d)

图 1 不同因素的试验结果

Fig. 1 Test results of different factors

2.2.3 碱炭比

由图 1b 可知,随着碱炭比增加,活性炭的吸附性能降低,碱炭比为 5/1 时碘吸附值达到最大值。其因为在活化过程中 KOH 与 C 原子进行了复杂反应,从而产生了大量的孔隙,最终生成 H_2 、K 及 CO 等物质,KOH 过量具有增加孔隙尺寸的能力,温度大于 762°C (K 的沸点),可以促进 K 蒸气在微晶层片间的渗入。若 KOH 过量过多,反而会使反应由温和变为剧烈,已形成的微孔将转变为中孔或大孔,导致比表面积呈现降低趋势,吸附能力也会随之有所减弱^[7]。

2.2.4 炭活化时间

由图 1c 可知,随着炭活化时间增大,活性炭的吸附能力将增强,且于 110 min 时吸附值为最大值。炭化时间增加,一方面会导致逐渐烧掉已形成的孔壁,原来的微孔会因微晶碳被烧失的可能性的增加而转变为中孔或大孔;另一方面,会在大孔的四周形成许多微孔,结果为显著增加了比表面积及吸附能力。但炭活化时间不易过长,若过长会使微孔进一步变成中孔或大孔,使比表面积减少, I_2 吸附值减小^[8]。

2.2.5 炭活化温度

由图 1d 可知,吸附能力在活化温度为 900°C 时略高。其原因为:升高活化温度将会促进不断生成新的微孔,已形成的微孔会不断地被破坏掉,从而增加了反应的速率,增强了反应的活性。微孔的破坏主要是因刻蚀作用所引起的,吸附性能的大小取决于微孔的生成和刻蚀这两个相反的过程的速率的大小。若吸附性能下降,说明微孔的生成速率小于刻蚀速率。

由图 1d 可知,活化温度在 800℃ 至 900℃ 范围内,为吸附值的上升过程,若活化温度大于 900℃,则吸附值开始下降。对于不同活化温度,经过预处理的一组结果较高,原煤经过预处理脱灰过程可以使活化过程中因灰分所导致的热能消耗降低^[9]。

2.2.6 最佳方案的确定及验证

综上所述,最佳水平组合为 $A_2B_3C_2D_2$,即经酸洗脱灰的勃利煤,活化温度 900℃,炭活化时间 110 min,碱炭比 5/1 为较佳试验条件。因 $A_2B_3C_2D_2$ 不在 $L_9(3^4)$ 的 9 组试验中,在此条件下做追加试验,得活性炭碘吸附值达 2012 mg/g,优于 9 组试验中最佳结果。经测定其比表面积为 1847 m²/g。

2.2 SEM 表征

以 MX2600 型扫描电子显微镜作活性炭样品 SEM 表征。图 2a 为原料的 SEM 图,图 2b 为最佳方案 $A_2B_3C_2D_2$ 条件下所制得活性炭样品的 SEM 图。

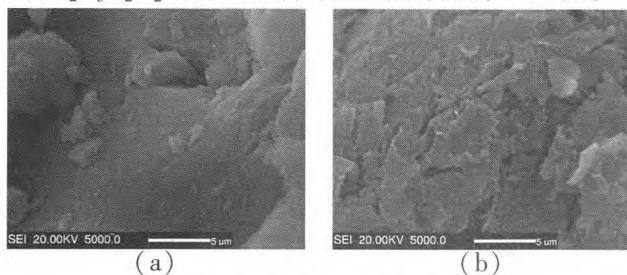


图 2 原料及活性炭 SEM

Fig. 2 SEM images of material and activated carbon

由图 2a,扫描电镜放大倍率为 5000,原料表面除附有少量细粉外,基本上呈现出较平整的表面形貌;由图 2b,活性炭产品的外观呈蓬松状态,表面变得比较粗糙,且已经形成了较多的孔隙,说明其表面被活化剂 KOH 剥蚀情况严重。

2.3 活性炭吸附速率方程

图 3 为活性炭对溶液中苯酚的吸附量与吸附时间之间的关系曲线。

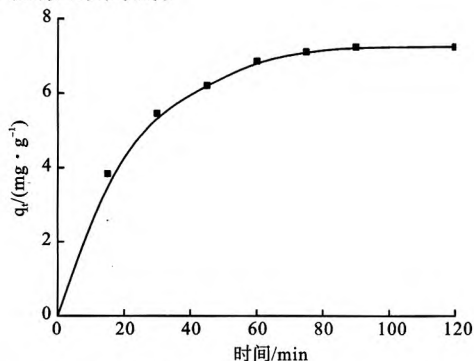


图 3 活性炭对苯酚的吸附量与吸附时间的关系

Fig. 3 Relation between adsorption quantity and time by activated carbon

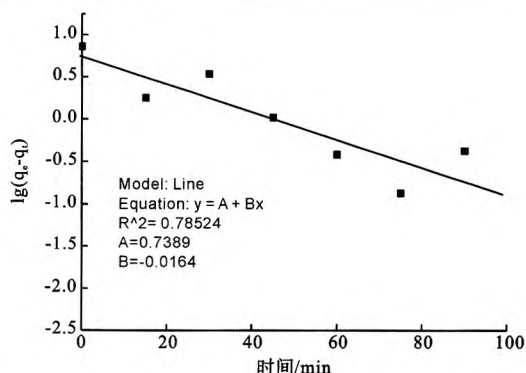


图 4 活性炭吸附苯酚的 Lagergren 动力学模型

Fig. 4 Lagergren kinetics model of adsorption phenol by activated carbons

由图 3 可知,时间约 1h 后活性炭对苯酚的吸附量变化基本处于稳定值,达到吸附平衡。

应用 Lagergren 一级速率方程^[10]和二级速率方程^[11]将活性炭吸附苯酚不同时间的吸附量数据进行线性回归处理,结果见图 4、5。

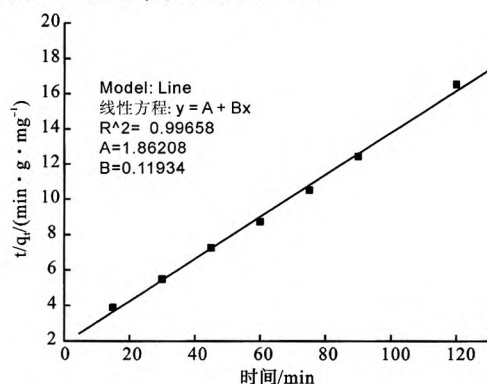


图 5 活性炭吸附苯酚的二级动力学模型

Fig. 5 Secondary kinetics model of adsorption phenol by activated carbon

由图 4,其线性拟合关系式为: $\lg(q_e - q_t) = 0.7389 - 0.0164t$,由直线斜率求 k_1 及 $q_{e,c}$ 。由图 5,其线性拟合关系式为: $t/q_t = 1.86208 + 0.11934 t$,由直线斜率求 k_2 及 $q_{e,c}$ 。结果见表 4。

由图 4、5 及表 4 可知,以 Lagergren 一级速率方程进行回归处理,得相关系数为 0.7852,以二级速率方程进行回归处理时,得相关系数为 0.9966,其平衡吸附量 $q_{e,c}$ 更接近于实际平衡吸附量 q_e ,表明活性炭对苯酚的吸附符合二级吸附动力学。

由表 4 可知,二级吸附速率常数 k_2 为 $7.648 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

表 4 活性炭吸附苯酚的动力学参数

Table 4 Kinetics parameters of adsorption phenol by activated carbons

回归方法	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	k_1/min	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$q_{e,c}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
一级吸附速率方程回归	7.2500	3.777×10^{-2}	—	5.4815	0.7852
二级吸附速率方程回归	7.2500	—	7.648×10^{-3}	8.3794	0.9966

3 结 论

以黑龙江煤制备活性炭,考察其对溶液中苯酚的吸附性能,比较影响吸附性能的 4 种因素,依次是煤种、碱炭比、炭活化时间和炭活化温度。经酸洗脱灰的勃利煤,较佳试验条件为:活化温度 900℃,炭活化时间 110 min,碱炭比 5/1。在此条件下做追加试验,活性炭碘吸附值可达 2012 mg/g,比表面积达 1847 m²/g。经预处理脱灰后,3 种煤中制备活性炭的较佳煤种为勃利煤,制得活性炭对苯酚的吸附符合二级吸附动力学方程。

参考文献:

- [1] 李丽,刘军. 煤炭资源型城市实现可持续发展的基本思路[J]. 沿海企业与科技,2010(5):77-78.
- [2] 王新宇,孙晓峰,张治安等. 活化剂种类对活性炭结构及性能的影响[J]. 中南大学学报:自然科学版,2011,42(4):865-869.
- [3] Celzard A, Perrin A, Albinia A et al. The effect of wetting on pore texture and methane storage ability of NaOH activated anthracite[J]. Fuel, 2007, 86(1-2):287-293.
- [4] Mora E, Blanco C, Pajares J A et al. Chemical activation of carbon mesophase pitches[J]. Colloid and Interface Science, 2006, 298(1):341-347.
- [5] Almansa C, Molina-Sabio M, Rodriguez-Reinoso F. Adsorption of methane into ZnCl₂-activated carbon derived discs[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2004, 76(1-3):185-191.
- [6] 康东娟,唐晓龙,易红宏,等. 超级活性炭的制备和性能研究及其应用现状[J]. 环境科学与技术,2011,34(7):110-117.
- [7] 立本英机,安部郁夫. 活性炭的应用技术-其维持管理及存在的问题[M]. 南京:东南大学出版社,2002. 39-40.
- [8] 陈雯,刘中华,范艳青等. 褐煤活性炭的制备与性能研究[J]. 煤炭转化,2004,27(2):61-64.
- [9] 杨明莉,徐龙君,鲜学福. 煤基炭素活性材料的研究进展[J]. 煤炭转化,2003(26):26-31.
- [10] MATHIALAGAN T, VIRARAGHAVAN T. Adsorption of cadmium from aqueous solution by perlite[J]. J Hazard Mater, 2002, 94(3):291-303.
- [11] Ho Y S, Mckay G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. Process Biochem, 1999, 34(5):451-465.

Technological and Adsorption Behavior Study on Activated Carbon Prepared from Coal

Shao Jingjing¹, Xiong Chuan¹, Sun Xiaonan²

- (1. College of Environmental and Chemical Engineering, Heilongjiang University of Science and Technology, Harbin, Heilongjiang, China;
2. Center for Engineering Training & Basic Experiment, Heilongjiang University of Science and Technology, Haerbin, Heilongjiang, China)

Abstract: Activated carbon was prepared from Heilongjiang coal. The influence on the adsorption value of I₂, by the factors such as coal type, ratio of alkali/carbon, activation temperature, and activation time was examined by the method of orthogonal design. The better coal and optimum conditions were obtained. The results showed that Qitaihe anthracite was the better, and the activated carbon with the absorption value of I₂ and BET surface area respectively reached up to 2012 mg/g and 1847 m²/g, was prepared by Boli anthracite pretreated under the experimental conditions of activation temperature of 900℃, activation time of 110min and ratio of alkali/carbon of 5/1. Kinetic studies showed that the adsorption of phenol onto activated carbon fitted the second order kinetic model. The second order rate constant k_2 was $7.648 \times 10^{-3} \text{ g}/(\text{mg} \cdot \text{min}^{-1})$.

Keywords: Activated carbon; Carbonization and activation; Heilongjiang coal; Adsorption