

CO₂活化兰炭末制备活性炭的温度影响研究

蒋 绪, 侯党社, 张 娟

(咸阳职业技术学院能源化工研究所, 陕西 西咸新区 712046)

摘 要: 以废弃兰炭末为原料用CO₂高温活化法制备兰炭基活性炭, 重点研究了活化温度对成品孔隙结构和表面化学性质的影响, 采用N₂吸附/脱附实验、SEM和FTIR对活性炭进行表征, 并对活化机理进行了分析。结果表明, 随着活化温度的升高, 活性炭碘吸附值先增加后减小, 最高可达856.19 mg/g, 收率逐渐减小。N₂吸附/脱附实验表明, 900~1000 °C是活性炭孔隙发展的最佳阶段, 1000 °C时成品比表面积和总孔体积最高, 分别为636.91 m²·g⁻¹和0.363 cm³·g⁻¹, N₂等温吸附/脱附曲线符合I型吸附曲线的特征, 成品属于微孔和中孔发达的活性炭。FTIR分析表明, 活性炭表面含有羟基、酯、醚、羧酸等官能团, 含量随活化温度的升高逐渐降低, 但活化温度对表面官能团的种类没有明显影响。机理分析表明, 活化过程的实质是从表面活性点位开始不断向内部发展的C与CO₂的部分气化反应, 随温度升高先发生径向造孔反应, 再发生横向扩孔作用, 径向活化是活性炭形成发达微孔的主要控制过程。

关键词: 兰炭末, CO₂, 活化温度, 活性炭

中图分类号: TQ424.11

文献标识码: A

文章编号: 94047-(2019)02-034-08

0 引言

兰炭是以陕甘宁蒙晋五省(区)接壤地区的侏罗纪无黏结性或弱黏结性的高挥发分烟煤为原料, 采用中低温干馏工艺生产的一种固体炭材料[1], 因其具有固定碳、比电阻、化学活性高, 灰分、硫分、挥发分、磷分低(三高四低)的特点, 广泛用于冶金、化工、材料等领域, 现已成为该地区经济发展的支柱产业^[2]。不可避免的, 兰炭在生产、运输、存放的过程中会产生粒度小于6 mm的废弃物, 根据兰炭产品国家标准(GB/T25212-2010), 这部分材料称之为兰炭末^[1]。现阶段, 针对兰炭末的利用主要以集中燃烧为主, 不仅综合利用程度低, 而且会造成严重的粉尘污染。据统计, 仅榆林地区每年产生的兰炭末就超过150万吨, 这严重影响兰炭产业的可持续发展^[3]。所以, 开发一种清洁、高效的兰炭末加工利用途径, 对兰炭产业形成节能减排的循环经济模式有着重要的现实意义。由于兰炭末来源易得, 且具有“三高四低”的特点, 以其为原料生产活性炭越来越多的受到重视。

现阶段, 这一领域的研究主要集中在用水蒸气

活化的物理法和用不同化学试剂活化的化学法。课题组宋永辉等在800 °C条件下用KOH活化法制备出了碘吸附值达733.48 mg/g的活性炭^[2], 在900 °C条件下用水蒸气活化法制备出的活性炭比表面积达738.75 m²/g^[3], 田宇红在微波条件下用KOH活化制备出了比表面积为513.62 m²/g的中孔活性炭^[4]。但是水蒸气活化法成品微孔比例不高, 化学法又具有污染大、成本高、腐蚀性强的缺点, 严重局限了这一技术的工业化推广。

在活性炭的活化技术中, CO₂因清洁、易得、易控制、成本低的特点被广泛使用。杨坤彬^[5]以炭化后的椰壳为原料, 用CO₂活化制备出了比表面积和总孔体积分别为1653m²/g和0.1045cm³/g的微孔发达的活性炭, 性能达到了双层电容器专用活性炭的使用标准。M.Plaza-Recobert^[6]用CO₂活化枇杷石制备超级活性炭, 在1100°C条件下活化30min后, 比表面积和总孔体积最高可达3500m²/g和1.84 cm³/g。赵瑞东^[7]等用CO₂对市售椰壳活性炭进行了二次活化, 活化后成品的微孔孔道窄化, 微孔体积从0.21 cm³/g增加到0.27 cm³/g, 比表面积从627.22 m²/g增加

到822.71 m²/g, 对苯酚的吸附容量提升23.77%。和其他活化剂相比, CO₂活化能得到更好微孔结构、更大微孔容积和更窄孔径分布的活性炭产品。Jerzy Choma^[8]等以芳纶纤维为原料比较了CO₂与KOH的活化效果。结果表明, CO₂活化有更丰富的微孔结构, 对CO₂的吸附效果更好, 750℃条件下活化3h后成品比表面积和总孔体积最高可达1240 m²/g和0.61 cm³/g。余敏^[9]等研究得出生物质稻壳经CO₂活化后会产生大量的细颈瓶形微孔, 比表面积为563.06 m²/g, 远高于H₃PO₄活化的254.93 m²/g。K.Suresh Kumar Reddy^[10]等以海枣核为原料, 用CO₂活化可以制备出平均孔径为1.51 nm的微孔活性炭, 而用H₃PO₄活化的成品平均孔径为2.91 nm, 中孔率较高。简相坤^[11]等研究得出CO₂活化制备的活性炭在0.5~1.0 nm范围的微孔含量比水蒸气法多10%以上。Arenas^[12], Alcaniz^[13]等人的研究也证明了这一结论。还有学者研究了CO₂活化过程的主要控制因素, Mohammad Mazlan^[14]等研究得出用CO₂活化橡胶木屑时温度是主要的影响因素, 成品的比表面积、孔容积和微孔率

均随温度升高先增加后降低。程松等^[15]用响应曲面法分析CO₂活化夏威夷坚果壳过程, 结果表明活化温度和活化时间对活性炭微孔的发展影响最大。另外, 雒和明^[16]、Muniandy^[17]、Xu Bin^[18]等都研究得出温度是活化过程的主要控制指标。

综上所述, 虽然CO₂已经是一种成熟、优质的活性炭活化剂, 但其用于兰炭末的活化很少有人报道, 而且CO₂活化过程为吸热反应, 温度对活性炭性质和吸附效果影响最重要。基于此, 笔者以废弃兰炭末为原料, 高温下用CO₂活化制备兰炭基活性炭, 研究了活化温度对成品孔隙结构和表面化学性质的影响, 探究了活化机理和活化规律, 以便为废弃兰炭末的资源化利用提供理论基础和经验。

1 Experimental

1.1 Materials

The blue coke powder was provided by a blue coke enterprise in Shannxi Province, China. The industrial and elemental analyses of which are shown in Table 1.

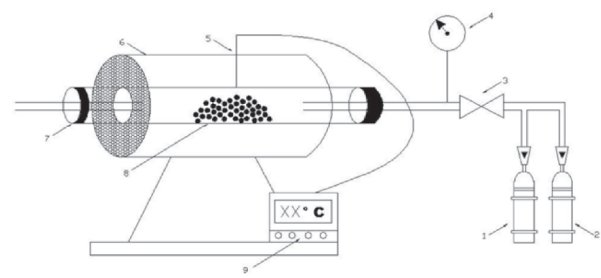
Table 1 Industrial analysis and elemental analysis of blue coke powder

Sample	Industrial analysis			Elemental analysis					
	M _{ad}	A _{ad}	V _{ad}	FC _{ad}	C _{ad}	O _{ad}	H _{ad}	N _{ad}	S _{t,ad}
Blue coke powder	2.15	16.77	12.07	69.01	72.88	0.32	1.06	0.88	0.61

1.2 Methods

1.2.1 Raw material pre treatment 选用粒度介于2~3.2 mm的兰炭末, 分别经1.0 mol/L的HCl和NaOH溶液浸泡12 h除灰, 随后用蒸馏水洗至中性, 110℃条件下在真空干燥箱(DZF-6053)中干燥12 h, 密封储存, 备用。

1.2.2 Preparation of BAC 准确称取5 g预处理后的兰炭末装入自制的石英管反应器中, 将其置于管式加热炉(TCXT-1700)内在N₂保护下分别加热至600℃、700℃、800℃、900℃、1000℃和1100℃, 然后关闭N₂改通CO₂, 控制CO₂流量为200L/h, 活化120 min。活化结束后关闭CO₂, 在N₂保护下随炉冷却至室温后即得到成品。成品分别记做BAC-600、BAC-700、BAC-800、BAC-900、BAC-1000和BAC-1100。



1. CO₂ Steel cylinder; 2. N₂ Steel cylinder;
3. Valve; 4. Flowmeter; 5. Thermocouple;
6. Tubular furnace; 7. Quartz reactor;
8. Raw material; 9. Temperature controller

Fig.1 CO₂ activation device

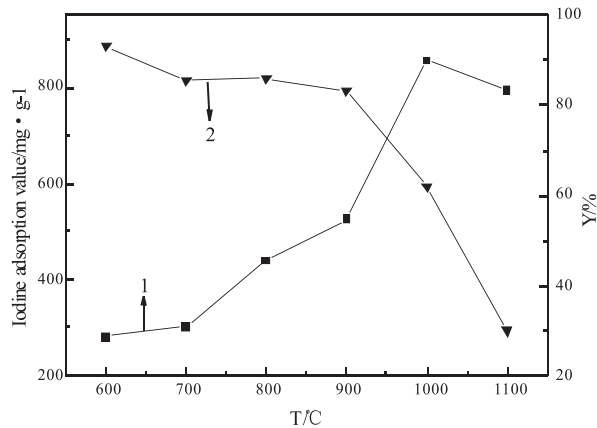
1.2.3 Characterization of prepared BAC 收率(Y)用产品与原料的质量比计算。碘吸附值按GB/T7702.7-2008测定。N₂吸附/脱附等温线用全自动物理吸附仪(美国迈克公司ASAP2420型)在77K条件下测定。比表面积根据BET模型计算, 总

孔孔容和孔径分布用BJH方法分析,微孔孔容用t-plot方法求得,中孔孔容是总孔容与微孔孔容的差值,微孔率为微孔孔容与总孔孔容的比值。表面形貌采用扫描电子显微镜(日本JEOL公司JSM-6700F型)观察。表面官能团用傅里叶红外光谱仪(日本岛津公司IR-Prestige-21型)表征。

2. Results and Discussion

2.1 The iodine adsorption value and the yield of BACs

活化温度对活性炭收率和碘吸附值的影响见图2。碘吸附值是判断活性炭活化程度高低、微孔数量多少、吸附能力大小的重要指标^[1]。由图2可以看出,随着活化温度的升高,成品碘吸附值先升高再降低,温度上升至700℃后,尤其是从900℃上升至1000℃后,碘吸附值增加明显。温度继续升高至1100℃,碘吸附值反而下降。



1- Iodine adsorption value 2- Yield

Fig.2 Effect of activation temperature on the iodine adsorption value and the yield of BAC

收率代表着原料在活化过程中的损失,一定程度上能反应其内部的孔隙变化情况。由图2可知,活性炭的收率随活化温度的升高逐渐下降,尤其在活化温度从900℃上升到1000℃甚至1100℃时,收率从83.4%分别降低至61.8%甚至30.0%,这表明原料内部的碳与CO₂不断发生反应而损失,内部不断形成新的孔隙。

综合以上的分析结果,可推断出700℃时CO₂与兰炭末的反应开始逐渐深入,温度升高到900℃后,活化开始变得剧烈,内部产生大量孔隙,活性炭收率急降,这对吸附能力有促进作用。温度继续上升至1100℃,碘吸附值降低,这是因为这时原料

反应过度,大量炭被灼烧、被消耗,整体结构变得疏松,大量微孔变成中孔或者大孔,吸附能力也会减弱。

2.2 The pore structures of BACs

为了进一步研究活化温度对活性炭比表面积和孔隙结构的具体变化,笔者做了活性炭的静态N₂吸附/脱附实验。活性炭的孔结构参数和孔径分布是衡量其吸附性能的重要指标。用静态N₂吸附/脱附法分析的兰炭基活性炭的等温吸附线、孔径分布曲线和计算得出的孔结构参数分别见图3、图4和表2。

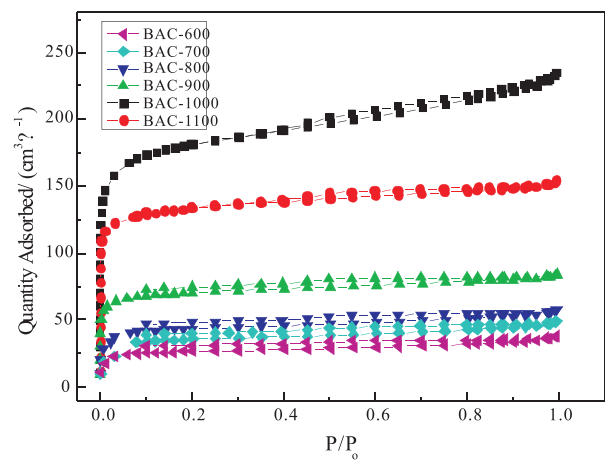


Fig.3 N₂ adsorption isotherm of BACs

从图3可以看出,原料和不同活化温度下成品活性炭的吸附/脱附等温线的变化趋势大致相同,但随着活化温度升高,曲线先逐渐向上偏移后向下偏移,这说明活性炭对N₂的吸附能力先增加后减小。尤其是活化温度从900℃升高到1000℃时,曲线上移明显,吸附量从83.22cm³/g增至234.49cm³/g,说明这一温度范围是最佳的活化温度范围。当活化温度进一步增至1100℃时,曲线反而向下移动,吸附量降低至153.74 cm³/g,这与碘吸附值分析结果一致。

活性炭对N₂吸附的变化趋势可以从计算得到的孔结构参数中得到验证(见表2)。由表2可以看出,随着活化温度的升高,活性炭的比表面积、微孔比表面积、总孔容和微孔孔容均先增大后减小。当活化温度达到1000℃时,比表面积和总孔体积最大,分别为636.91 m² · g⁻¹和0.363 cm³ · g⁻¹,随着活化温度继续增加至1100℃时,上述参数又均有回落。这说明1000℃是活性炭活化过程的最佳活化温度,温度超过1000℃活化效果反而下降。

Table 2 Pore structure parameters of BACs

Sample	S_{BET} / $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	S_{micro} / $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	V_{total} / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	V_{micro} / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{micro}}/V_{\text{total}}/\%$	d_{ave} /nm
Blue coke powder	7.77	—	0.025	0.002	7.62	13.05
BAC - 600	75.50	48.22	0.059	0.029	49.38	3.119
BAC - 700	93.59	62.30	0.076	0.039	51.52	1.469
BAC - 800	126.60	84.99	0.089	0.049	55.06	2.822
BAC - 900	247.44	190.50	0.130	0.084	64.52	2.104
BAC - 1000	636.91	457.40	0.363	0.201	68.87	2.28
BAC - 1100	503.40	407.50	0.238	0.164	55.50	1.89

根据国际纯粹化学和应用化学联合会 (IUPAC) 对吸附等温线的分类, 活性炭对N₂的吸附等温线都可归属于I类吸附曲线。这类曲线特征为: 在相对压力<0.1时吸附量急剧升高, 此时吸附速率非常快。相对压力>0.1后, 吸附量几乎不再变化, 这时吸附曲线总体呈一水平平台形状。这是因为由于范德华力的作用, 距离较近的孔隙吸附力相互叠加引起微孔内吸附势的显著增加, 因此吸附在相对低的相对压力和极短的时间内就能基本完成, 这说明材料呈现出微孔吸附的特征。当相对压力接近于1时, 活性炭吸附量又有增大趋势, 等温吸附线出现明显的滞后环且具有“拖尾”状, 这说明活性炭除了微孔外, 还有部分中、大孔存在。由表2可知, 式样的微孔容积占比介于49.38%–68.87%之间, 这一结果也可以从活性炭孔径分布曲线中看出。

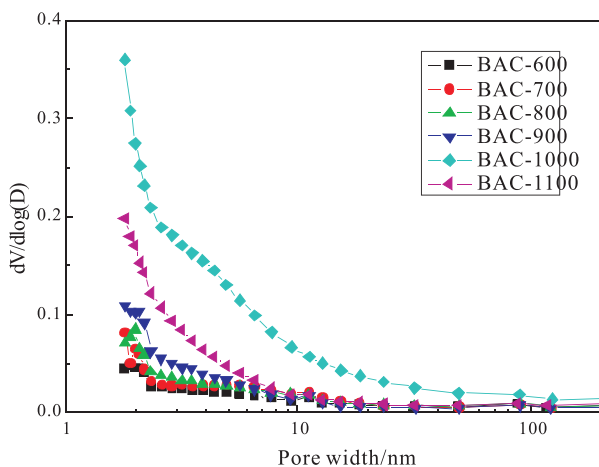


Fig.4 Pore size distribution of BACs

根据吸附等温线由BJH方法计算得到的孔径分布见图5。由图5可以看出, 不同活化温度下活性炭的孔径分布曲线虽然形状有别, 但总体趋势非常相近, BAC-1000的峰值最高, 这表明BAC-1000孔隙

的发达程度也最高。而且成品均在孔径为1.5–2.5nm左右出现峰值, 这说明材料属微孔和中孔发达的活性炭, 这与N₂吸附/脱附等温线和孔结构参数的结论一致。

2.3 活性炭的SEM分析

采用扫描电子显微镜观察六个成品活性炭的SEM照片如图5所示。从图5可以看出, 随着活化温度的升高, 材料正面 (图6a–f) 与侧面 (图6g–l) 形貌有着明显的差别。活化温度为600℃时, 活性炭正面 (图6a) 几乎看不到明显的孔隙, 侧面 (图2g) 也没有明显的规律性结构, 说明在这一温度下原料与CO₂的反应还较为缓慢。随着活化温度的升高, 材料表面逐渐开始出现大量皱褶和缺陷, 狭缝状孔隙开始产生, 材料的侧面形貌也显示出其毛细纤维结构得到发展。与此同时, 越来越多孔隙的出现和活化温度的不断升高有利于CO₂进入原料内部加速活化过程, 孔隙逐渐变得发达。当活化温度升高至1000℃时, 从BAC-1000的正面 (图2e) 可以看出, 材料表面出现了大量孔径不一的圆孔, 总体上呈蜂窝海绵状; 从侧面 (图6k) 可以看到纤维脉管结构已经非常发达, 标志着较为发达的孔隙结构已经形成。当活化温度进一步升高至1100℃, 活性炭孔壁断裂严重, 部分中、微孔坍塌形成大孔, 从材料的侧面 (图6l) 也能看出孔隙发生横向折断, 原有的纤维脉管结构被破坏, 这些特征证明了活性炭被过度活化, 这与前述吸附等温线和孔隙结构参数结果一致。除此之外, 活性炭表面附着部分不规则颗粒, 这是由于原料兰炭末本身灰分含量较高, 这些灰分在高温下不与CO₂反应, 始终存在于活性炭的表面和孔隙内部。

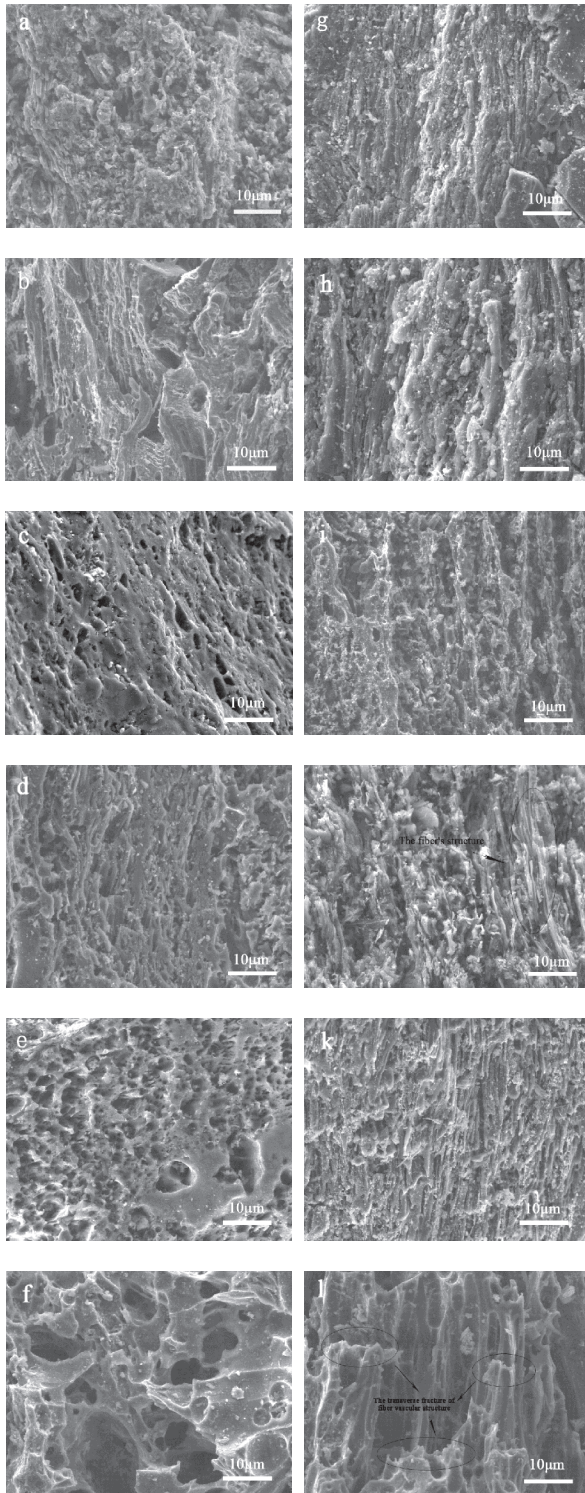


Fig.5 SEM images of BACs: (a, g) BAC-600; (b, h) BAC-700; (c, i) BAC-800; (d, g) BAC-900; (e, k) BAC-1000; (f, l) BAC-1100

2.4 活性炭的红外分析

对成品进行红外光谱分析, 结果见图4。由图4可知, 不同温度下 CO_2 活化制备的成品红外谱图较为相似, 均在特定波长处表现出特征吸收峰。

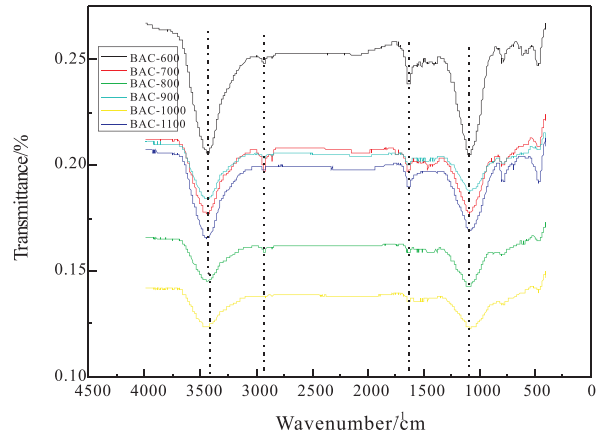


Fig.4 FTIR spectra of BACs

波长在 $3650\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是由大量羟基 ($-\text{OH}$) 的伸缩振动引起的^[19], 说明活性炭表面吸附有醇、酚、羧酸等官能团^[20]; 波长在 $2920\text{--}2840\text{ cm}^{-1}$ 时有较弱的吸收峰, 这是由不对称的脂肪族 C-H 伸缩振动引起的, 说明活性炭表面有少量脂肪族甲基 ($-\text{CH}_2$) 和亚甲基 ($-\text{CH}_3$) 官能团; 波长在 $1600\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ 的弱吸收峰是 C=O 和 C=C 伸缩振动或 N-H 键的面内弯曲振动引起的, 说明活性炭表面有少量羧酸、脂肪酮、胺基等官能团。波长在 $1300\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰是 C-O 伸缩振动引起的, 表明活性炭的表面存在羟基、酯、醚等官能团^[21]。除此之外, 虽然活性炭成品表面特征吸收峰位置较为相似, 但特征吸收峰强度随活化温度升高逐渐降低, 尤其是当温度达 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 波长在 $2920\text{--}2840\text{ cm}^{-1}$ 和 $1600\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ 的特征吸收峰已不再明显。这是因为 CO_2 活化使原料表面的部分官能团侧链断裂, 与碳骨架脱离, 导致其含量降低。综上所述, 活化温度只改变表面官能团的含量, 对其种类变化影响较小。

2.5 活化过程机理分析

CO_2 活化反应实质为原料中的 C 与 CO_2 的部分气化反应, 该反应为吸热过程, 反应见式(1):



where C* is active point in blue coke crystallites; () is adsorption state.

从微观层面上分析, 活化反应始于兰炭表面亲和力大的活性点位上, 这些活性点位主要位于兰炭微晶的端部、断面或微晶平面的晶格缺损处^[22]。随着温度升高, 热量由外而内传入, 整个活化反应可描述为: 反应伊始, CO₂向活性点位扩散并吸附其上, 因为活化反应是吸热反应, 随着温度上升开始发生反应(3)和(4), 这两个反应一方面生成CO向外放出, 另外还有部分氧原子也会附着到兰炭表面^[23], 附着了氧的兰炭受热会直接生成CO, 也

会和CO继续发生反应(5)生成CO₂放出, 反应(5)中CO的消耗有效的促进了反应(3)、(4)的进行, 这推动了活化反应, 并导致兰炭不断消耗, 孔隙持续生成, 收率逐渐下降。

从宏观层面分析, CO₂活化经历了通孔、扩孔、造孔等过程^[24]。根据活化温度的不同, 活化过程可分为三个阶段: 600~900 °C为初始活化阶段, 900~1000 °C为快速活化阶段, 1000~1100 °C为过度活化阶段, 而且通过不同温度下孔隙发展情况可以推断, 活化过程又分为径向活化和横向活化两种类型^[25]。反应历程如图5所示。

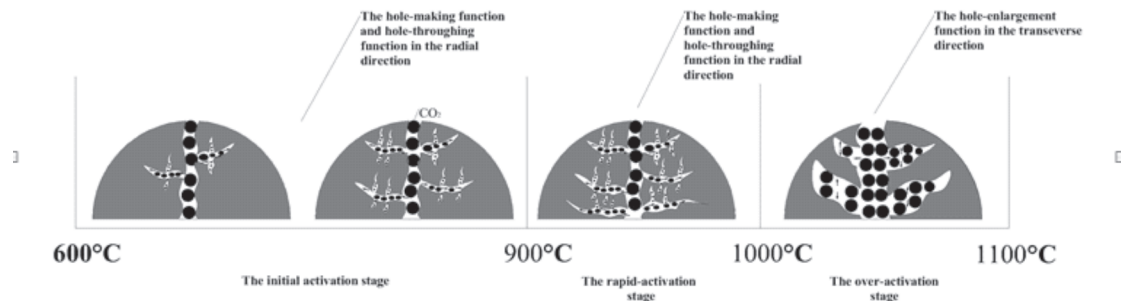


图5 CO₂高温活化过程孔隙变化
Fig 5 .The variation of pore structure in CO₂ activation

当活化温度在600~900 °C时, 兰炭表面活性点数量很少, 最多仅是比表面积的百分之几, 故此时反应速度不快。随着温度升高, 兰炭表面碳原子的反应活性增加, CO₂分子向兰炭内部的扩散速率加快, 这使得CO₂与低活性碳原子的反应概率增大, 反应速度提升, 由此可推断出活化过程确属于活化能较高的反应。此时发生活化反应以径向为主, 横向活化很少, 这导致不断会有新的微孔生成, 孔结构参数增加。这一径向活化反应剧烈程度较低, 反应速度较慢, 属于渐进过程。除此之外兰炭中仍存的少量熔融态焦油可进一步分解生成气态烃, 这些气态烃和反应生成的气体的逸出可以清除堵塞于孔隙中的杂质, 即起到疏通孔道的作用。活化温度上升至1000 °C时, 原料表面碳原子的活性很高, 反应速率急剧上升。这时兰炭末表面位错和边缘上的碳原子不断被反应、被侵蚀, 反应由外而内持续径向推进, 收率也下降明显。此时径向活化所造成的造孔作用占据主导, 大量新的微孔形成, 而且通孔作用也在持续发生。这些作用都导致成品孔结构参数的明显增加。邹勇^[26]研究表明, 与水蒸气相比, CO₂的扩散系数是H₂O的105倍, 有更好的穿透能

力, 能扩散到微孔, 最终形成发达的多孔体系。活化温度升高至1100 °C时, C与CO₂的反应进一步加剧, 但原料内外温度梯度减小, 径向的开孔作用已经不明显, 这时碳的侵蚀反应主要向横向进行。相对于径向活化, 横向活化则要剧烈得多, 这会造成微孔孔壁变薄、孔径增大, 即发生横向扩孔作用。此时材料的纤维脉管状结构甚至会被烧失而坍塌, 中孔和大孔数量增加, 收率急剧减小。而且, 坍塌的炭也会堵塞已经形成的孔隙, 这都会造成孔结构参数和碘吸附值降低。Roman^[27]等用CO₂活化橄榄核也得到相同结论。

机理分析表明, 随着活化温度上升, 先持续发生径向活化, 产生丰富的微孔结构, 再发生横向活化, 微孔坍塌产生中大孔。要得到微孔发达、高比表面积的活性炭, 必须要注重控制活化温度以保持径向活化反应的持续进行。

3 结论

(1) 以兰炭末为原料采用CO₂高温活化制备活性炭时, 活化温度对成品孔隙结构和吸附性能影响显著。随着活化温度的升高, 收率降低, 碘吸附值

先增加后减小。

(2) 900~1000℃是活化过程的最佳阶段,比表面积和总孔体积最高可达 $636.91\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.363\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 材料属于微孔和中孔发达的活性炭, 吸附等温线可归属于I类吸附曲线。

(3) FTIR谱图表明, 活性炭表面含有羟基、酯、醚、羧酸等多种官能团, 活化温度对表面官能团种类影响不明显, 其含量随着活化温度的升高逐渐降低。

(4) 活化反应实质为原料中的C与CO₂的部分气化反应, 反应从原料表面亲和力大的活性点位上开始, 由外而内先发生径向造孔反应, 再发生横向扩孔作用。要得到微孔发达、高比表面积的活性炭, 应注重对径向活化阶段的控制。

参考文献

- [1] GB/T 25212-2010 兰炭产品品种及等级划分 [s]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
- [2] 宋永辉, 马巧娜, 李欣, 等. 活化温度对兰炭基活性炭结构与性能的影响 [J]. 材料导报, 2016, 30(1): 34-37.
- [3] 宋永辉, 张蕾, 蒋绪, 等. 兰炭末水蒸气活化制备活性炭过程中反应温度的影响 [J]. 煤炭转化, 2017, 40(5): 56-62.
- [4] 田宇红, 兰新哲, 周军, 等. 微波辐射-KOH活化兰炭粉制备活性炭 [J]. 化学工程, 2010, 8(10): 225-228.
- [5] 杨坤彬, 彭金辉, 夏洪应, 等. CO₂活化制备椰壳基活性炭 [J]. 炭素技术, 2010, 29(1): 20-23.
- [6] Plaza-Recober M, Trautwein G, Pérez-Cadenas M, et al. Superactivated carbons by CO₂ activation of loquat stones [J]. Fuel Processing Technology, 2017(159): 345-352.
- [7] 赵瑞东, 刘凤玲, 郑寿荣, 等. CO₂高温活化活性炭材料对苯酚的吸附行为研究 [J]. 环境污染与防治, 2010, 32(10): 33-36.
- [8] Jerzy Chomaa, Lukasz Osuchowski, Michał Marszewski, et al. Developing microporosity in Kevlar-derived carbon fibers by CO₂ activation for CO₂ adsorption [J]. Journal of CO₂ Utilization, 2016(16): 7-22.
- [9] 余敏, 段钰锋, 朱纯, 等. CO₂/H₃PO₄活化与NH₄BR改性稻壳焦的脱汞性能实验研究 [J]. 东南大学学报(自然科学版), 2014, 44(2): 321-327.
- [10] Suresh Kumar Reddy K, Ahmed Al Shoaibi, Srinivasakannan C, et al. A comparison of microstructure and adsorption characteristics of activated carbons by CO₂ and H₃PO₄ activation from date palm pits [J]. NEW CARBON MATERIALS, 2012, 27(5): 344-351.
- [11] 相坤, 刘石彩, 边轶. 活化介质对活性炭微结构及CO₂吸附性能的影响 [J]. 功能材料, 2014, 45(1): 1095-1098.
- [12] Arenas E, Chejne F. The effect of the activating agent and temperature on the porosity development of physically activated coal chars [J]. Carbon, 2004, 42(12-13): 2451-2455.
- [13] Alcañiz M J, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A, et al. Effect of the activating gas on tensile strength and pore structure of pitch-based carbon fibres [J]. Carbon, 1994, 32 (7): 1277-1283.
- [14] Mohammad Amir Firdaus Mazlana, Yoshimitsu Uemura, Suzana Yusupa, Fathehrahman Elhassana, et al. Activated Carbon from Rubber Wood Sawdust by Carbon Dioxide Activation [J]. Procedia Engineering, 2016(148): 530-537.
- [15] 程松, 张利波, 夏洪应, 等. 响应曲面法优化CO₂活化制备夏威夷坚果壳基活性炭 [J]. 环境工程学报, 2015, 9(9): 4495-4502.
- [16] 维和明, 刘杰, 冯辉霞, 等. KOH-K₂CO₃活化废弃焦粉制备活性炭的研究 [J]. 燃料与化工, 2008, 39(4): 42-45.
- [17] Muniandy L, Adam F, Mohamed A R, et al. The synthesis and characterization of high purity mixed microporous/mesoporous activated carbon from rice husk using chemical activation with NaOH and KOH [J]. Microp Mesop Mater, 2014(197): 316-323.
- [18] Xu B, Wu F, Cao G P, et al. Effect of carbonization temperature on microstructure of PAN-based activated carbon fibers prepared by CO₂ activation [J]. New Carbon Materials, 2006, 21(1): 14-18.
- [19] 黄艳, 黄阳, 王维清, 等. 水热法核桃壳基炭质吸附剂的制备及表征 [J]. 新疆农业大学学报, 2016, 39(2): 149-154.
- [20] 刘长波, 兰新哲, 田宇红, 等. 炭化温度对兰炭基成型活性炭性能的影响 [J]. 煤炭转化, 2012, 35(2): 69-72.
- [21] 相坤, 刘石彩, 边轶. 硼酸催化制备玉米芯活性炭工艺研究 [J]. 中南林业科技大学学报, 2012, 32(10): 198-202.
- [22] 张利波, 彭金辉, 杨坤彬, 等. 微波辐射烟杆CO₂活化制取活性炭及孔结构表征 [J]. 化学工程, 2007, 35(5): 67-70.
- [23] Nabais J V, Carrott P, Carrott M R, et al. Influence of preparation conditions in the textural and chemical properties of activated carbons from a novel biomass precursor: The coffee endocarp [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(15): 7224-7231.
- [24] Rodríguez-Reinoso F, Molina-Sabio M, González M T.

- The use of steam and CO₂ as activating agents in the preparation of activated carbons [J]. Carbon, 1995, 33(1): 15–23.
- [25] 邢伟, 张明杰, 阎子峰. 超级活性炭的合成及活化反应机理[J]. 物理化学学报, 2012, 18(4): 340–345.
- [26] 邹勇. 废旧有机纤维布制备活性炭纤维布的工艺研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2010.
- [27] Roman S, Gonzalez J F, Gonzalez C M, et al. Control of pore development during CO₂ and steam activation of olive stone [J]. Fuel processing Technology, 2008, 89(8): 715–720.

[责任编辑: 王军利]

Study on the Temperature Effect of Activated Carbon Prepared by Blue Charcoal with CO₂ High Temperature Activation Method

JIANG Xu, HOU Dang-she, ZHANG Juan

(Research Institute of Energy and Chemical Industry, Xianyang Vocational & Technical College, Xianyang 712000 China)

Abstract: The paper studies Blue coke-based activated carbon (BAC) was prepared by means of CO₂ activation with disused blue coke powder as raw materials at high temperature. The influence factor of activation temperature was focused on. The pore structure and surface chemical properties of BAC sample were characterized by cryogenic N₂ adsorption techniques, scanning electron microscopy (SEM) and fourier transform (FTIR), and the activation mechanism was also tentative postulated. The results showed that the CO₂ activation benefited a more developed microporous structure, and the yield of BAC decreased as well as the iodine adsorption of BAC increased first and then decreased with the increase of temperature. The N₂ adsorption-desorption isotherms revealed that the optimal moment of porosity development was 900–1000°C. When the activation temperature reached 1000°C, the maximum Brunauer Emmett Teller (BET) specific surface area and pore volume of BAC were 636.91 m² · g⁻¹ and 0.3627 cm³ · g⁻¹, respectively. The BAC exhibited type I adsorption isotherms to characterize that the structures of materials were both microporous and mesoporous. The FTIR results indicated that BAC surface contained large amounts of surface functional groups such as hydroxyl, ester, ether, carboxyl, and so on. The content of them decreased with the increase of temperature, but the species had no apparent correlations. CO₂ activation was a process of partial gasification reaction between C and CO₂, which began from the active sites in surface of BAC, and reacted continuously from outside to inside. With the increase of temperature, radial hole-making function function happen first, then transverd hole-enlarging. In addition, in order to form a large amount of microporous, the radial activation was the main controlling process.

Key words: blue-coke powder, activated carbon, activation temperature, CO₂ activation