

# 兰炭粉末活化制备活性炭的实验研究

蒋 绪, 侯党社

(咸阳职业技术学院能源化工研究所, 陕西 咸阳 712046)

**摘要:** 以3-6 mm兰炭粉末为原料, 分别用物理活化法和物理化学活化法制备活性炭, 重点考察了活化时间、活化温度、水蒸气用量、浸渍比和浸渍时间对成品活性炭碘吸附值的影响, 并对成品做了性能表征。结果表明, 物理活化法可制备出比表面积达463.26 m<sup>2</sup>/g的活性炭, 其碘吸附值达768 mg/g, 收率达为46.25%; 物理化学法制备的活性炭比表面积为571.31 m<sup>2</sup>/g, 碘吸附值达932 mg/g, 收率41.88%。孔径分析结果表明, 二者的孔径主要集中在3-8 nm, 均是中孔发达的活性炭; SEM分析表明, 兰炭未经物理化学活化后孔隙更丰富、孔径更小。FTIR测试表明物理化学活化法制备的成品1200cm<sup>-1</sup>以下的吸收峰较明显, 主要以取代芳烃为主。

**关键词:** 兰炭粉末; 活化; 活性炭

**中图分类号:** TQ424

**文献标识码:** A

**文章编号:** 94047-(2016)02-045-06

兰炭是低变质煤经中低温干馏得到的固体碳材料<sup>[1-2]</sup>, 因其具有固定碳高、孔隙发达、灰分和挥发分低等特点, 现广泛应用于冶金、化工、材料、医药等领域。在兰炭生产过程中, 粒度小于6mm的兰炭粉末的堆积存放会造成严重的环境污染, 而且这部分材料至今仍以直接燃烧为主, 利用的经济效益仍然较低<sup>[2]</sup>。

活性炭工业近年来发展迅速, 其应用不仅扩展到医药、环保、电子、化工、国防等方向, 也越来越多的出现在专用领域<sup>[3, 4]</sup>。但是, 目前国内高品质活性炭的制备技术仍相对落后, 活性炭原料成本仍然较高, 所以发掘新的活性炭原料, 探寻更先进的制备工艺, 能够促进我国活性炭行业的发展<sup>[5]</sup>。相较于煤质原料, 兰炭碳含量更高, 灰分和挥发分更低, 孔隙结构更发达, 价格更低廉(仅为煤质原料的1/7-1/3)<sup>[6]</sup>, 以兰炭粉末为原料制备活性炭, 不仅探寻了一种新的活性炭原料, 缩短了制造工艺(可省去炭化过程而直接活化), 更重要的是对煤中低温干馏行业在经济效益、环境保护、产业结构化等方面带来了积极的作用。

本文研究以粒度3-6mm兰炭粉末为原料, 采用不同的活化方法制备高性能活性炭, 探寻最佳的工艺路线。

## 1 实验部分

### 1.1 原料分析

实验用粒度3-6mm的兰炭粉末由陕北某兰炭企业提供, 其组成如表1所示。

表1 原料的工业分析

Table1. Result of materials' industrial analysis

指标	工业分析			
	FC <sub>ad</sub>	M <sub>ad</sub>	A <sub>ad</sub>	V <sub>ad</sub>
兰炭粉末	88.62	0.95	8.36	2.07

### 1.2 试剂仪器

试剂: Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、碘液、淀粉指示液、KOH、ZnCl<sub>2</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 纯度均为分析纯。

仪器: 自制活化反应器、蒸汽发生器、管式炉、电热恒温鼓风干燥箱、电子天平、电动搅拌器、精微高博JW-BK132F型比表面积及孔径分布仪、JSM-F6700型扫描电子显微镜。

### 1.3 实验方法

#### (一) 物理法制备活性炭

称取50g洗涤干燥后原料加入自制活化反应器中, 在N<sub>2</sub>保护下加热, 加热至活化温度后改通水蒸气开始活化, 活化一定时间后, 停止加热并改通

N<sub>2</sub>, 在N<sub>2</sub>保护下降至室温, 称重并封闭存放。

## (二) 化学法制备活性炭

将50g洗涤干燥后原料经不同种类的化学试剂浸渍, 再经上述物理活化过程, 制备活性炭成品。

### 1.4 活性炭性能表征

按照GB7701.4-87测定活性炭的碘吸附值。使用精微高博JW-BK132F型比表面积及孔径分布仪对成品进行N<sub>2</sub>吸附实验, 试样将在200℃, 0.003kPa条件下抽真空3小时后, 以N<sub>2</sub>吸附法测定活性炭的吸附曲线, 并计算其比表面积和孔径分布。用JSM-F6700型扫描电子显微镜(SEM)观察其表面形貌。活性炭收率按下式计算:

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

式中:

$m_1$ ——活化前颗粒的质量, mg;

$m_2$ ——成品活性炭的质量, mg。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物理活化法制备活性炭

#### (一) 活化温度对吸附性能的影响

在活化反应器中, 用流量为40ml/h的水蒸汽与50g原料反应2h, 考虑不同温度对成品碘吸附值的影响。活化温度选择600℃、700℃、800℃、900℃。实验结果见图1。

随着活化温度的增加, 成品碘吸附值逐渐增大。由于兰炭是低变质煤在500-600℃条件下干馏的固体产物, 其内部仍含有部分挥发分, 随着活化温度的升高, 更高活化能的反应随之发生, 生成的气体向外放出时会打开一些被堵塞的孔隙, 即发生通孔作用。另外, 活化温度越高, 反应体系的热量越足, 存在于活性点上的碳原子与水蒸气反应时所需的较高活化能就更容易满足, 二者的反应就越充分。温度较低时, 大多数位于活性点上碳原子不能得到足够的能量, 只有少数碳原子能与水蒸气反应<sup>[7]</sup>; 随着活化温度的升高, 处于活化状态的碳原子数目越来越多, 与活化剂反应加剧, 消耗的碳增多, 形成的孔隙数目增多, 比表面积增加, 对应的活性炭的碘吸附值也随之增大。但是当温度上升到800℃时, 原料内挥发分基本反应完全, 兰炭发生明显收

缩作用, 水蒸气对原料的作用也减缓, 成品内部的造孔、扩孔作用变得已经不明显, 所以活性炭碘吸附值在几乎不再增加, 故活化温度选择800℃。

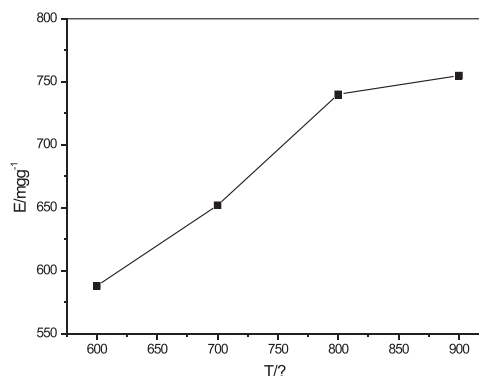


图1 活化温度对活性炭碘吸附值的影响

Fig.1 Effect of activation temperature on iodine adsorption capabilities

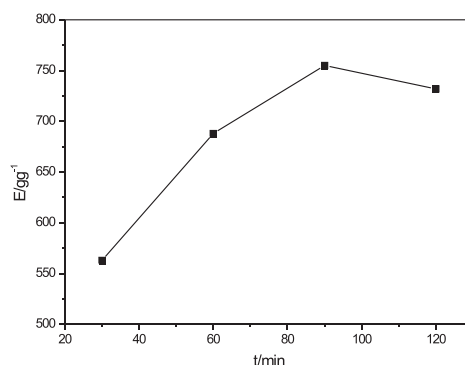


图2 活化时间对活性炭碘吸附值的影响

Fig.2 Effect of activation time on iodine adsorption capabilities

#### (二) 活化时间对吸附性能的影响

在800℃的条件下, 讨论活化时间对活性炭碘吸附值的影响。活化时间选择30min、60min、90min、120min, 其它条件不变, 结果见图2。由图可知, 随着活化时间的增加, 活性炭碘吸附值先增加后降低。

在反应器内, 通入的水蒸气能够与兰炭内部的炭质材料和挥发分起反应, 随着反应进行, 兰炭边缘的活性会逐渐升高, 水蒸气首先与之发生反应形成微孔, 而后新的微孔边缘的活性会继续升高, 随着反应的持续, 微孔连续形成, 碘吸附值逐渐增加。但当活化时间超过90min时, 水蒸气会与已形成的微孔边缘过度反应, 进而会破坏微孔的骨架, 导致其逐渐坍塌, 使微孔连通成为中

孔乃至大孔，碘吸附值随之下降，所以活化时间选择90min。

### (三) 水蒸汽流量对吸附性能的影响

选择水蒸汽流量量为40mL/h、50mL/h、60mL/h、70mL/h，分别在800℃的条件下反应90min，分析水蒸汽流量对活性炭碘吸附值的影响，结果见图3。

由图可知，当水蒸汽流量达到50mL/h时，成品碘吸附值最大，流量进一步增加，碘吸附值急剧减少。这是因为水蒸汽流量越高，和物料的接触也越充分，二者的反应也越剧烈，但如果水蒸汽用量过多，则会出现活化过度，微孔转化为中、大孔的反应加剧，碘吸附值降低。因此最适宜的水蒸汽用量为50mL/h。

综合上述分析，物理法制备活性炭的最佳工艺条件是：800℃条件下，使用50mL/h的水蒸气作为活化剂，在自制管式反应器中活化90min，得到的成品活性炭碘吸附值为768mg/g，并计算其收率为46.25%。

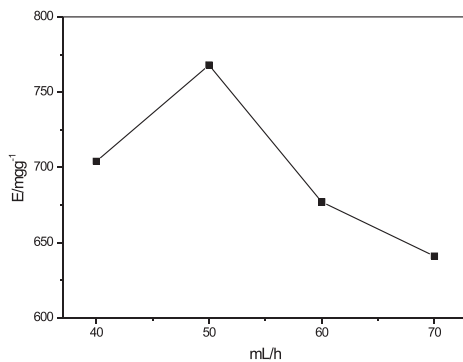


图3 水蒸气流量对活性炭碘吸附值的影响  
Fig3.Effect of water vapor flow on iodine adsorption capabilities

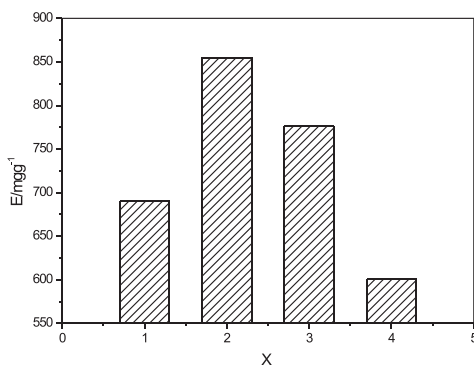


图4 不同浸渍剂对活性炭碘吸附值的影响  
Fig4.Effect of impregnant on iodine adsorption capabilities

## 2.2 物理化学活化法制备活性炭

### (一) 浸渍剂的选择

实验选择ZnCl<sub>2</sub>、KOH、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>四种活化剂（分别为图4中1、2、3、4），分别以浸渍比（浸渍剂和原料的质量比）2.0与原料进行混合，并加适量蒸馏水调制成糊状，浸渍60min后洗涤干燥，再按物理活化法的步骤制备成品，并对成品的碘吸附值进行考察，确定最佳浸渍剂种类。实验结果见图4。

由图可知，使用KOH作为活化剂，成品的碘吸附值最高，活化效果最好，因为KOH中的钾离子以蒸气形式进入碳原子内部，其作用相当于催化剂，既加速煤的热解，又加速碳与水蒸气之间的活化反应，在较短的时间内能在碳原子内部形成更多的孔结构。所以选用KOH作为浸渍剂。

### (二) 浸渍比的影响

考察浸渍比对碘吸附值的影响，选择浸渍比为1.0、2.0、3.0、4.0，按上述方法浸渍60min，结果见图5。由图可知，当浸渍比为2.0时成品碘吸附值最大，浸渍比进一步增大，碘吸附值反而下降。在活化反应过程中，浸渍比越大，活化反应越剧烈，反应物中碳的消耗量也更大，活性炭的孔径也随之增大。又因为活化过程中开孔和扩孔是同时进行，当浸渍比小于2.0时，KOH与碳的反应主导着活化过程的开孔作用，因此活性炭的孔隙率和比表面积不断增大，吸附性能不断提高。当浸渍比进一步提高时，过量的KOH会引起活性炭的过度烧蚀，一些微孔周围的碳骨架逐渐坍塌使得部分微孔连通贯穿形成中孔甚至是大孔<sup>[8]</sup>，这时扩孔作用逐渐处于主导地位，导致活性的比表面积下降，所以选择浸渍比为2.0。

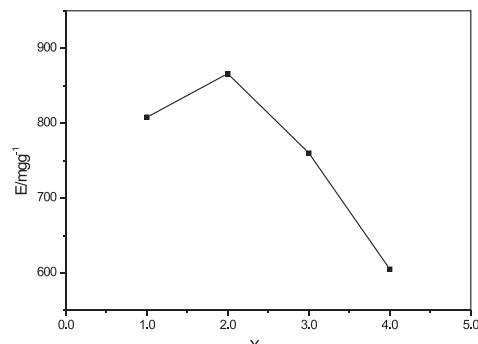


图5 浸渍比对活性炭碘吸附值的影响  
Fig5.Effect of dipping ratio on iodine adsorption capabilities

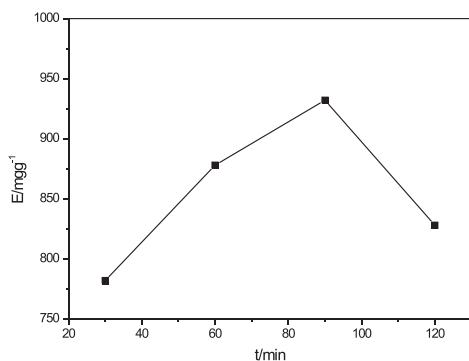


图6 浸渍时间对活性炭碘吸附值的影响

Fig6. Effect of dipping time on iodine adsorption capabilities

### (三) 浸渍时间的影响

选择浸渍时间 30 min、60 min、90 min、120 min, 其他条件不变, 结果见图6。由图可知, 浸渍时间在90 min时, 活性炭碘吸附值最高, 时间超过90 min, 成品碘吸附值明显降低。

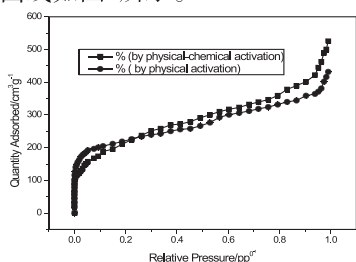
这是因为当活化时间低于90min时, 原料与KOH溶液反应有利于微孔形成, 且钾的化合物进入微孔中和堵塞在其中的杂质反应, 再加之水蒸气共同进行了通孔作用, 成品比表面积和碘吸附值都在增加。但当活化时间超过90min之后, KOH会与碳质材料表面过度反应, 碳表面被严重侵蚀, 导致扩孔作用占据主导, 中、大孔数量增加, 活性炭的碘吸附值明显下降。故选择浸渍时间为90min。

综合上述分析, 以KOH为浸渍剂, 浸渍比为2.0时, 将原料堆浸活化90min, 在采用物理活化法, 可以制备出性能更优的活性炭, 其碘吸附值为932mg/g, 并计算其收率为41.88%。

## 2.3 成品性能表征

### (一) BET分析

将物理法和物理化学法制备的活性炭成品用精微高博JW-BK132F型比表面积及孔径分布仪进行BET分析。将试样在200℃, 0.003kPa条件下抽真空3小时, 再用N<sub>2</sub>吸附法测定活性炭比表面积, 得到的N<sub>2</sub>吸附曲线如图7所示。

图7. 活性炭成品N<sub>2</sub>吸附曲线Fig 7. N<sub>2</sub> adsorption curve of activated carbons

由图可知, 物理法和物理化学法制备的活性炭的吸附等温线属于国际纯粹化学和应用化学联合会(IU-PAC)吸附曲线分类中的II型曲线。这类曲线中, 吸附剂在低压条件下发生单分子层吸附, 吸附量又急剧上升, 随着压力增加又发生多分子层吸附, 此时吸附量增长变缓, 当压力相当高时, 吸附的气体又凝结成液相, 吸附量又急剧上升<sup>[9]</sup>。这类吸附剂的孔径一般在10nm左右。

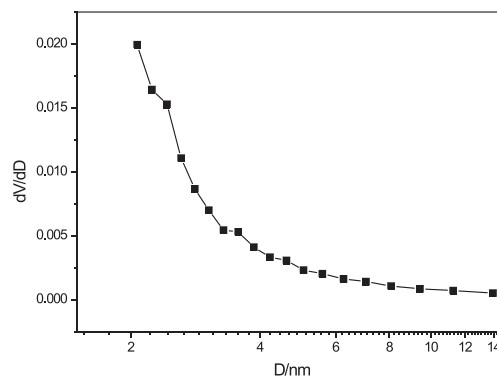


图8. 物理法成品活性炭的孔径分布

Fig8. Pore size distribution of physical process activated carbons

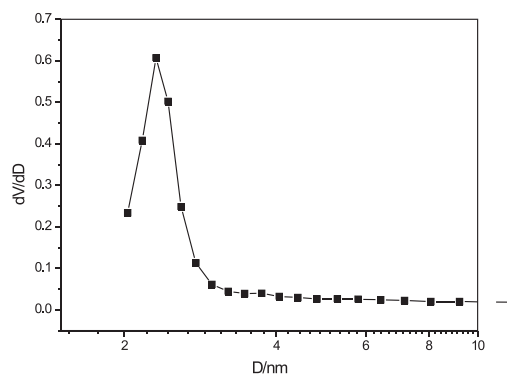


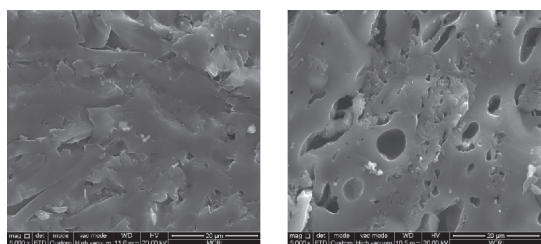
图9. 物理化学法成品活性炭的孔径分布

Fig8. Pore size distribution of physical-chemical process activated carbons

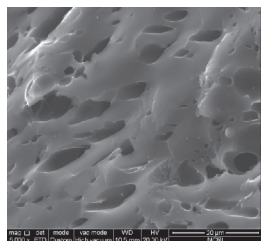
根据国际理论与应用化学协会的分类, 活性炭的孔被分为微孔 ( $D < 2\text{nm}$ )、中孔 ( $2\text{nm} < D < 50\text{nm}$ ) 和大孔 ( $D > 50\text{nm}$ )。由图8和图9可以看出, 物理法和物理化学法制得的活性炭的孔径大部分集中分布于大于2nm的中孔, 主要集中在3-8nm, 说明产品是中孔发达的活性炭。通过计算, 物理法制备的活性炭比表面积为463.26m<sup>2</sup>/g; 物理化学法制备的活性炭比表面积为571.31m<sup>2</sup>/g。

### (二) SEM分析





(a) 兰炭粉末 (b) 物理法成品活性炭



(c) 物理化学法成品活性炭

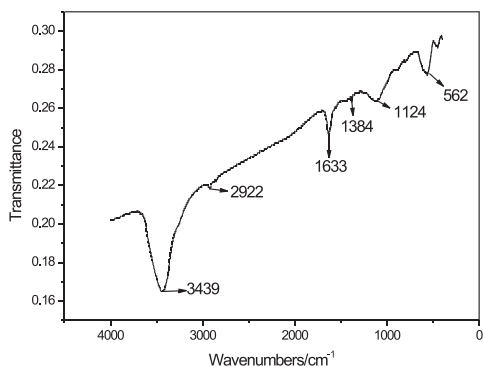
图10原料和成品SEM照片

Fig 10.SEM images of and ctivated carbons

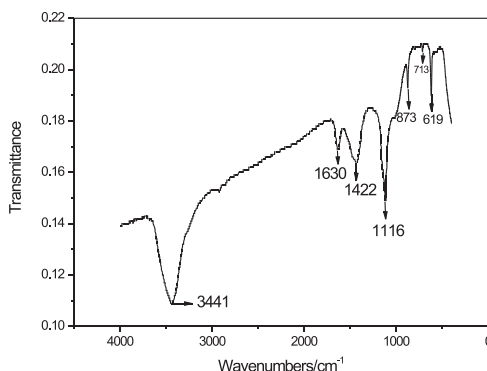
图10为原料兰炭粉末和两种方法制得的成品活性炭放大5000倍的SEM照片。如图10(a)所示,兰炭粉末本身孔道结构并不明显,而且还有部分杂质堵塞孔道。原料经物理和化学方法活化后(图b、c),由于水蒸气和KOH碳表面发生了刻蚀反应,形成了大量圆润的孔隙结构,堵塞在孔道中的杂质也被进一步清理,并有着较好的吸附效果。另外,由照片可以看出物理化学法制备的活性炭孔隙更丰富、孔径也更小,故有着更高的比表面积。

### (三) FT-IR分析

采用日本岛津IR-prestige21型傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR)对活性炭成品(混合KBr压片)进行检测,根据波数 $400\text{cm}^{-1}$ – $4000\text{cm}^{-1}$ 的吸收光谱图,分析出活性炭表面的官能团。结果见图11。



(a) 物理法活性炭成品



(b) 物理化学法活性炭成品

图11成品活性炭的红外(FT-IR)谱图

Fig.11 FT-IR of ctivated carbons

由图可以看出,活性炭成品在 $3439\text{cm}^{-1}$ 、 $3441\text{cm}^{-1}$ 附近有明显的吸收峰,其主要是由羟基(-OH)、氨基(-NH)、酚类及表面吸附水分子的羟基官能团引起的。另外二者在 $1630\text{cm}^{-1}$ 、 $1633\text{cm}^{-1}$ 也有明显的吸收峰,其归因于羰基(C=O)振动峰。除此之外,物理法制备的活性炭在 $2922\text{cm}^{-1}$ 左右的宽峰可归结于烷烃官能团(C-H)伸缩;在 $1384\text{cm}^{-1}$ 左右的尖峰可归结于烷烃官能团(C-H)曲面内弯曲; $1124\text{cm}^{-1}$ 附近的宽峰由样品表面存在的醚类官能团(C-O-C)伸缩振动所引起; $562\text{cm}^{-1}$ 附近的宽峰由样品表面存在的C-O-C伸缩振动所引起。物理化学法制备的活性炭在 $1422\text{cm}^{-1}$ 左右的宽峰可归结为羧基的COH面内弯曲振动峰; $1116\text{cm}^{-1}$ 附近的宽峰和 $873\text{cm}^{-1}$ 左右的尖峰分别由样品表面存在的醚类官能团(C-O-C)及环醚中的C-O-C伸缩振动所引起, $713\text{cm}^{-1}$ 左右的尖峰属芳烃官能团(=C-H)面外弯曲, $619\text{cm}^{-1}$ 左右的吸收峰属于醇羟基COH面外弯曲振动峰。

FTIR测试表明,两种方法所制活性炭表面富含如酚羟基、羰基、羧基及醚类等含氧官能团,但物理化学活化法由于受浸渍药品改性作用, $1200\text{cm}^{-1}$ 以下的吸收峰较明显,其主要以取代芳烃为主。

## 3 结论

(1) 采用物理法制备活性炭,  $800\text{°C}$ 条件下,水蒸气流量 $50\text{mL/h}$ ,活化 $90\text{min}$ 得到的活性炭性能

最好, 碘吸附值为768mg/g, 收率46.25%。

(2) 为了进一步提高活性炭的吸附能力, 用 KOH 固体对原料堆浸, 再用上述物理法制备。当浸渍比为2.0, 浸渍时间60min, 得到的活性炭碘吸附值为932mg/g, 收率41.88%。

(3) 对成品进行性能表征。BET分析表明, 物理法和物理化学法制得的活性炭的孔径大部分集中分布于大于2nm的中孔, 主要集中在3-15nm, 说明产品是中孔发达的活性炭, 但物理化学活化法制备的活性炭产品孔径更小一些。SEM分析表明, 兰炭末分别经物理活化和物理化学活化后会形成孔隙大小不一的微观结构, 物理化学活化成品相比较物理活化法成品孔隙更丰富、孔径更小。FTIR测试表明物理化学活化法制备的成品1200 $\text{cm}^{-1}$ 以下的吸收峰较明显, 主要以取代芳烃为主。

#### 参考文献

- [1] 兰新哲, 杨勇, 宋永辉等. 陕北半焦炭化过程能耗分析[J]. 煤炭转换, 2009, 32(2): 18-21.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 房俊卓, 李鹏, 张立根等. 活性炭孔结构表征研究[J]. 煤炭转化, 2012, 35(4): 60-63.
- [5] Nakagawa K, Makai S R, Tamara K. Mesoporous Activated Carbons Phenolic Resins[J]. Chemical Engineering Research & Design, 2007, 85(9): 1331-1337.
- [6] 维和明, 冯辉霞, 王毅等. 焦粉活性炭的制备及其应用[J]. 化工环保, 2007, 27(5): 481-483.
- [7] Martina Schmirler, Friedrich Glenk, Bastian J.M. Etzold. In-situ thermal activation of carbide-derived carbon[J]. Carbon, 2011, 49(11): 3679-3683.
- [8] 田宇红, 兰新哲, 宋永辉等. 兰炭粉基活性炭处理高COD焦化废水的研究[J]. 煤炭技术, 2010, 29(10): 189-190.
- [9] 宋永辉, 李延霞, 史军伟等. 煤基成型活性炭活化实验研究及性能表征[J]. 材料导报, 2014, 28(5): 25-33.

[编辑、校对: 王军利]

## Research on Experiment of Producing Activated Carbon by Blue-coke Powder

JIANG Xu, HOU Dang-she

( Xianyang Vocational and Technical College, Xianyang Shaanxi 712046)

**Abstract:** Preparation of activated carbon from 3-6mm blue-coke powder by physical activation and physical-chemistry activation, the influence on the activated carbon iodine number of activated time and temperature, steam flow, dipping ratio, dipping time were studied. By the BET analysis, the specific surface-area of activated carbon prepared by physical activation was 463.26 $\text{m}^2/\text{g}$ , the iodine adsorption value was 768 $\text{mg}/\text{g}$  and the yield of products was 46.25%. While the activated carbon by physical-chemistry activation, the specific surface-area was 571.31 $\text{m}^2/\text{g}$ , the iodine adsorption value was 932 $\text{mg}/\text{g}$ , the yield of products was 41.88%. The pore analysis results showed that the pore size of both the activated carbon concentrated 3-8mm, which was middle pore size. The SEM results showed that the activated carbon made by physical-chemistry activation have more pore and smaller size. The FTIR results showed that the activated carbon made by physical-chemistry activation have more significantly absorption peak less than 1200 $\text{cm}^{-1}$ , which is mainly substituted aromatics.

**Key Words:** blue-coke powder; activation; activated carbon