

多微孔活性炭的制备及对二甲苯的吸附研究

刘海弟 李伟曼 岳仁亮 陈运法*

(中国科学院过程工程研究所多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100190)

摘要: 研究了以木质活性炭颗粒为原料, 通过 KOH 再活化的方法制备多微孔活性炭的方法。考察了活性炭和 KOH 的最佳质量比例, 并通过低温氮吸附、SEM、XRD 等手段表征了样品的比表面、孔结构、孔分布、颗粒形貌和晶体结构; 通过对含间二甲苯 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的气流的吸附实验表征了所制备活性炭的二甲苯去除能力, 实验结果表明, 经过 KOH 再活化显著调高了样品的间二甲苯吸附容量, 这很可能和样品中发达的微孔结构有关。

关键词: 活性炭; KOH; 活化; 二甲苯

中图分类号: X506

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)09-1787-06

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.231

Preparation of Active Carbon with more Micropores and Investigation on Its Xylene-Adsorbing Ability

LIU Hai-Di LI Wei-Man YUE Ren-Liang CHEN Yun-Fa*

(State Key Laboratory of Multi-Phase Complex System, Institute of Process Engineering,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Active carbons with more micropores were prepared with wooden active carbon particles and KOH used as raw material and active agent respectively. The optimized weight ratio between wooden active carbon and KOH was obtained. The low-temperature N_2 adsorption, SEM and XRD methods were employed to investigate the specific surface area, pore-structure, pore size distribution, morphology of particle surface and crystal structure of the as-made samples. The xylene-removal abilities of the samples were assessed with adsorbing experiments on gas streams containing 1,3-xylene ($50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). It was revealed by the results that re-active operation with KOH upon the wooden active carbon obviously enlarge the 1,3-xylene adsorption capacity of the samples which might be resulted by the newly formed micro-pores.

Key words: active carbon; KOH; activation; xylene

0 前 言

二甲苯作为最常见的有机溶剂之一被广泛应用于涂料、鞣革、制鞋、家具、电路板和制药等诸多行业中。二甲苯已经成为我国当前室内空气污染中最常见的可挥发性有机物 (Volatile Organic Component, VOC) 之一。虽然对比于苯和甲苯, 二甲

苯毒性较低, 但长期接触, 仍然可对生物体造血系统、神经系统、肝功能和生殖系统发生毒害^[1-3]。此外, VOC 的排放也对城市大气的灰霾污染具有相当显著的贡献^[4-8], 因此制备具有较高吸附容量的二甲苯吸附材料对净化室内空气的 VOC 污染、降低工业过程的 VOC 排放都具有一定的意义。

活性炭作为吸附 VOC 最常见的材料已经在许

收稿日期: 2013-01-29。收修改稿日期: 2013-03-26。

国家高技术研究发展计划(863)(No.2010AA064903); 国家自然科学基金(No.21107111)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yfchen@home.ipe.ac.cn; 会员登记号: E570101018M。

多净化设备上获得了广泛应用。从以往的研究可知,活性炭的比表面和微孔孔容对二甲苯的吸附具有重大贡献。目前材料研究领域已经通过 KOH 活化煤粉的方法制备出了比表面接近 $3\,000\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 的活性炭,然而该过程需要消耗大量的 KOH,其 KOH 和煤粉的质量比例常常高于 5:1^[9];此外,KOH 和煤粉的混合物需要在氮气保护中灼烧活化,导致其生产成本较高且不易规模化放大;同时加热活化过程中碳的烧损率常高于 50%,这进一步提高了该制备工艺的成本,以上原因都导致 KOH 活化的高比表面活性炭往往被限于特殊的应用场合(如甲烷吸附储存)^[10]。

本研究采用木质颗粒活性炭为原料,配以少量 KOH,用双坩埚封装,在空气气氛下灼烧活化,在避免了氮气保护灼烧工艺对设备的严格密封要求的前提下,制备出了比表面高于 $1\,300\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 的活性炭颗粒。研究发现,经活化的活性炭颗粒对间-二甲苯的吸附容量显著提高,其原因在于 KOH 的再活化使之获得了更多的微孔。

2 实验部分

2.1 主要原料和试剂

木质活性炭,购于北京市中关村试剂公司,粒度 380~830 μm ,其比表面数据见表 1,氢氧化钾(KOH),北京益利化学试剂公司;间-二甲苯标气,购自北京华元气体化工有限公司,间二甲苯浓度 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,余下为合成空气。实验中的用水均为去离子水。

2.2 实验方法

2.2.1 木质活性炭颗粒负载 KOH

取一定量 KOH 溶于 40 mL 无水甲醇中,加入 10 g 木质活性炭颗粒,在 95 $^{\circ}\text{C}$ 油浴中振荡蒸发至干,将所得混合物在 120 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘干,备用。

2.2.2 活性炭的活化

将负载有 KOH 的木质活性炭颗粒置于一外径 45 mm、内径 41 mm、高 80 mm 的圆柱形氧化铝坩埚中,并用另一较大的氧化铝坩埚覆盖(外径 55 mm、内径 49 mm、高 100 mm),再将这两个坩埚置于一平整光滑的氧化铝板上,置于德国产 Nabertherm LH 15/13 型马弗炉中,关闭炉低进气风门后加热活化,升温速度 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,升温至 800 $^{\circ}\text{C}$ 后保持 1 h。降至室温后将活性炭取出,用去离子水洗涤至中性后 110 $^{\circ}\text{C}$ 烘干过夜,样品命名为 KOH-C- x , x 代表 KOH 和木质活性炭颗粒的质量比,实验中考察 $x=0.2, 0.5, 1, 1.5$ 和 2 这 5 个水平。

2.2.3 样品的表征

采用 Quantachrome 氮吸附比表面仪测定其比表面积(300 $^{\circ}\text{C}$ 、抽真空状态下处理 5 h)。采用 Philip XPert Pro 型 X 射线衍射分析仪分析样品的 X 射线衍射图(测试条件:Cu 靶, $K\alpha$ 射线, Ni 滤波,管电压 40 kV,电流 30 mA, $\lambda=0.154\,18\text{ nm}$, 2θ 范围 $5^{\circ}\sim 90^{\circ}$;步长 0.033°)。在 JSM-6700F 冷场发射扫描电镜(JEOL)下观察其粒子的表面形貌(加速电压 5 kV)。在常温下进行样品的间-二甲苯吸附实验,取 0.2 g 活性炭样品,置于焊有石英多孔烧结板的石英管中,通入含有间-二甲苯的标气(浓度 $50\text{ }\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$)进行吸附实验,气量为 $180\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,活性炭样品的视密度约为 $0.5\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$,吸附过程的空速约为 $27\,000\cdot\text{h}^{-1}$,吸附后气体中的间-二甲苯浓度采用 SPIMS-1000 型质谱仪(禾信仪器公司)进行检测(电离能 10.6 eV)。

3 结果和讨论

3.1 样品的低温氮吸附分析

经 KOH 活化的活性炭样品的低温氮吸附测试结果如表 1 所示,由于样品的孔径处于微孔范围,

表 1 样品的 BET 分析结果
Table 1 BET analysis results of the as-made samples

Sample name	BET surface area / ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Accumulative pore volume / ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)*	Carbon yield
Blank active carbon	1 003	0.45	100%
KOH-C-0.2	1 016	0.51	91.3%
KOH-C-0.5	1 170	0.62	87.2%
KOH-C-1	945	0.43	84.0%
KOH-C-1.5	1 389	0.59	70.5%
KOH-C-2	1 354	0.55	66.1%

*Hole diameter between 1.7~33 nm to the channel of accumulative pore volume.

所以采用 DFT 方法分析其比表面和孔容信息,可知空白活性炭的比表面为 $1\,003\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,这是木质活性炭常见的比表面数值,经过 KOH 活化后,样品的比表面均有所提高,其中样品 KOH-C-0.5 的比表面达到 $1\,170\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,可见通过 KOH 的再活化可以提高活性炭材料的表面,但当 KOH 和活性炭的质量比达到 1:1 时,所得活性炭的比表面反而下降至 $945\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,进一步提高 KOH 用量,比表面则升高至 $1\,389\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (KOH-C-1.5),再提高 KOH 用量样品的比表面变化不大(KOH-C-2)。从以上结果可知,KOH 用量和样品比表面的结果之间有比较复杂的关系。为了进一步了解各样品的孔结构变化情况,采用 DFT 模型分析了各样品的孔分布曲线(见图 1)。根据图 1,原来的木质活性炭颗粒在 1.01 nm 处取得最可几孔径,其绝大多数孔道分布在 0.9 nm 和 1.1 nm 之间;经少量 KOH 再活化后,样品(KOH-C-0.2)产生了许多 $0.5\sim 0.8\text{ nm}$ 之间的微孔,进一步增大 KOH 用量后,样品(KOH-C-0.5)的 0.5 nm 左右的孔道比例减少,而 $0.5\sim 4\text{ nm}$ 的孔道均有所增多,再进一步增大 KOH 用量,样品(KOH-C-1)又在 0.5 nm 附近出现了更多微孔,样品 KOH-C-1.5 与 KOH-C-2 则表现出了分别和 KOH-C-0.5 与 KOH-C-1 非常类似的孔分布曲线,综上可知,随着 KOH 和活性炭质量比从 0.2/1 提高至 2/1,所得活性炭样品在 0.5 nm 处的微孔数量发生高→低→高→低→高的周期性变化,而同时样品的比表面则发生高→低→高的变化。可见,用 KOH 再活化处理活性炭,所得样品的比表面不一定增大,但其小于 1 nm 的微孔会明显增多。以上实验现象可能的反应机理将在下文中详述。

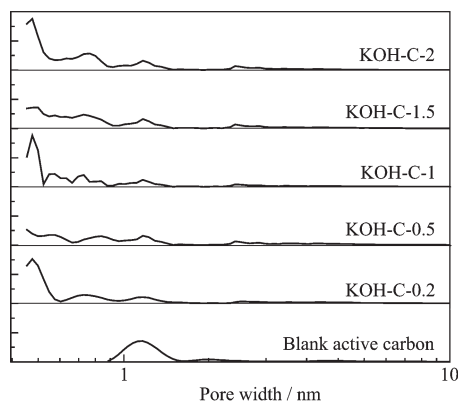


图1 各样品的孔分布曲线

Fig.1 Pore size distribution curves of various samples

3.2 样品的 XRD 分析

各样品的 XRD 分析谱图如图 2 所示,可知原

活性炭颗粒在 26.6° 处和 44° 处有明显的衍射峰包存在,其中 26.6° 处的峰包对应于常见木质活性炭石墨基面(002)的衍射,而在 44° 处较弱的衍射峰对应于石墨晶体(101)面的衍射^[4]。从经过 KOH 处理的样品的 XRD 谱图可以看出,各样品的在 26.6° 和 44° 处的衍射峰均减弱,其原因很可能在于 KOH 的加热活化过程对原来活性炭的石墨层结构有明显的腐蚀和破坏作用,其活化是通过解离和腐蚀原来的活性炭石墨层级结构而完成的。空白活性炭和经过 KOH 活化的活性炭样品均在 72.5° 处出现了衍射峰,其归属尚不清楚,很可能源于木材本身带有的或在活化过程中引入的杂质。

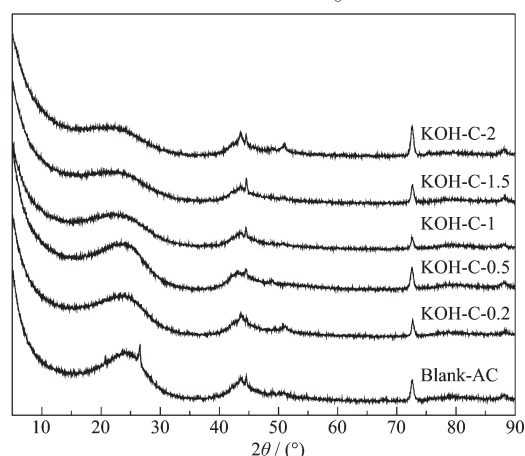
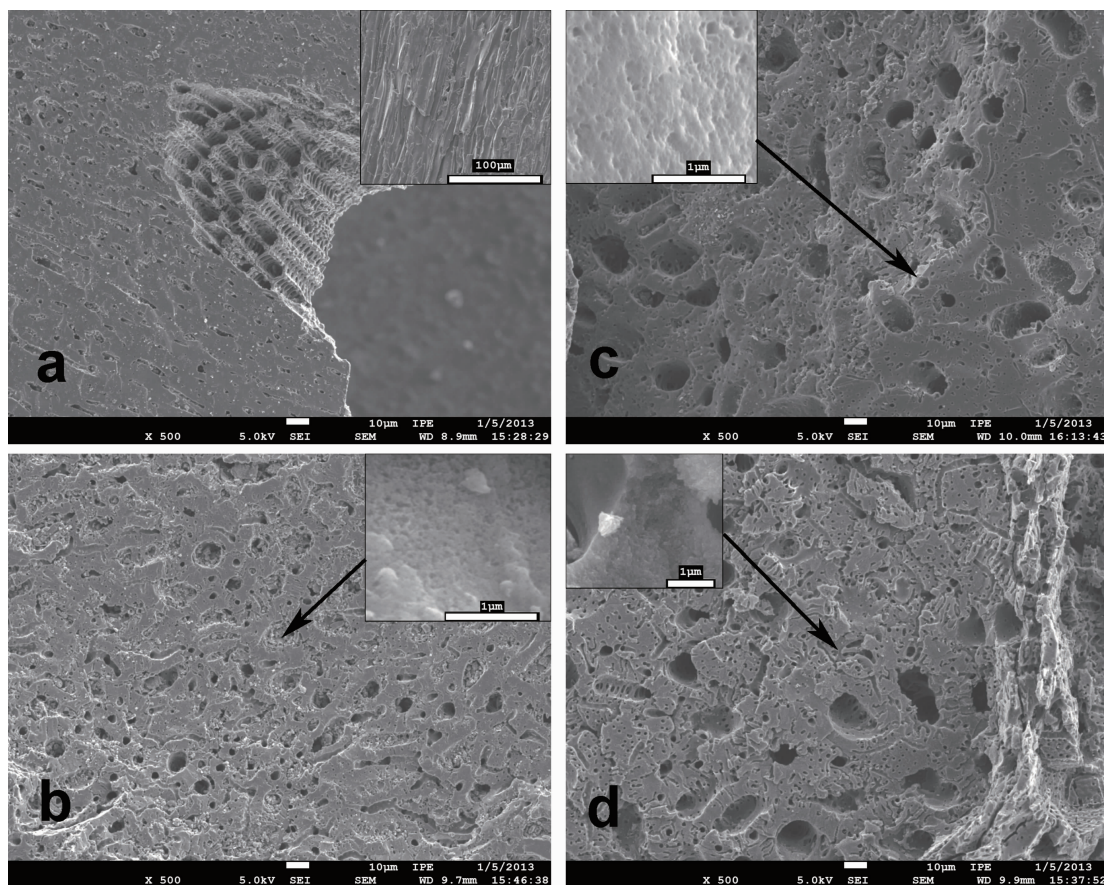


图2 各样品的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of various samples

3.3 样品的 SEM 分析

通过扫描电子显微镜对原木质活性炭颗粒和经过 KOH 活化的样品进行了颗粒表面形貌的表征,其结果如图 3 所示。图 3a、b、c、d 分别是木质活性炭颗粒和样品 KOH-C-0.5、KOH-C-0.5、KOH-C-1.5、KOH-C-2 的颗粒表面形貌扫描照片。由图 3a 知木质活性炭颗粒表现出清晰的木材横纵纹理(嵌入图片为颗粒纵向纹理的照片)和少量特殊的网状木质结构,其横断面上广泛分布着 $1\text{ }\mu\text{m}$ 左右孔隙和裂痕,这些微米级大孔可能利于污染物分子向活性炭颗粒内部扩散。由图 3b 可知当活性炭被少量 KOH 活化后,其横断面的孔隙明显增多,孔径显著增大,产生了很多 $5\text{ }\mu\text{m}$ 左右的巨大孔隙,在高倍放大的视野中(图 3b 的嵌入图片)可以看到更加细微的孔隙结构。随着 KOH 用量的增大,颗粒表面孔隙和腐蚀纹理明显增多,从图 3c 可知,样品的横断面上出现了类似蜂窝的大孔,在高倍放大的视野中同样可以看到微细的孔隙结构,样品 KOH-C-2 的横断



a: Blank AC; b: KOH-C-0.5; c: KOH-C-1.5; d: KOH-C-2

图 3 各样品的SEM图

Fig.3 SEM images of samples

面则出现了类似蠕虫状的大孔, 而且其断面上 $1\ \mu\text{m}$ 左右的孔道也有所增加, 总结以上实验现象可知: KOH 活化可以在原来活性炭多孔结构的基础上进一步制造出更多大孔, 结合前文孔结构分析的结果可知 KOH 活化还能大大增加小于 $1\ \text{nm}$ 的微孔的数量, 所以经过活化的活性炭颗粒非常适合气相中 VOC 的吸附: 其大孔和中孔可以用来输运气相中的 VOC 分子进入活性炭颗粒内部, 而活性炭内部的微细的孔道 ($<1\ \text{nm}$) 则对 VOC 分子完成吸附和固定^[12-15]。

3.4 样品的间二甲苯吸附效果分析

在焊有石英烧结板的石英管中铺设 $0.2\ \text{g}$ 活性炭样品, 在空速 $27\ 000\cdot\text{h}^{-1}$ 的条件下进行间二甲苯吸附实验, 间二甲苯浓度为 $50\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 其实验结果如图 4 所示, 可知经过 KOH 的再活化, 各样品对于间二甲苯的吸附容量都有所提高, 而且随着 KOH 用量的增大, 样品的吸附容量也增大, 这跟前文的 BET 分析及 SEM 的结果具有良好的一致性, 实验

中还发现, KOH 和活性炭的质量比达到 1:1 时可以获得较好的间二甲苯吸附量, 虽然 KOH 和活性炭的比例达到 2:1 时, 间二甲苯的吸附容量也进一步提高, 但这时活性炭样品的收率明显降低, 从 KOH-C-1 的 84% 的碳收率降低至 KOH-C-2 的 66% 的碳

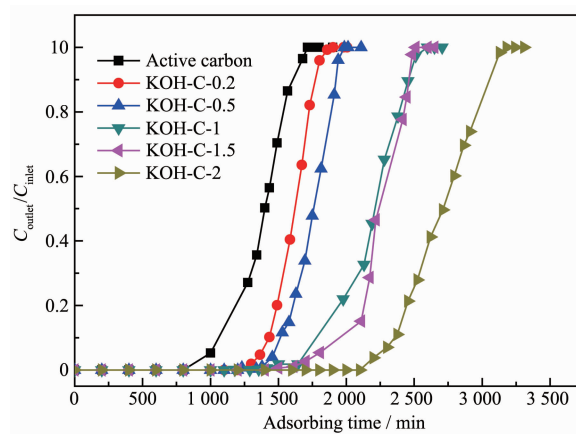


图 4 各样品对于间二甲苯的吸附流出曲线

Fig.4 Effluent curves of various samples upon *m*-xylene

收率,因此综合各方面因素考虑,KOH和活性炭质量比为1:1或1:1.5是较好的选择,可以兼顾样品的间二甲苯的吸附容量和碳收率。从本研究的结果还可知:对于低浓度间二甲苯($50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的吸附,决定吸附效果的决定因素并不完全在于样品比表面的大小,而很可能在于样品中0.5 nm左右的微细孔道的数量,因为这些微细孔道可以利用其巨大的附加压力对气相中的低浓度间二甲苯进行吸附和固定。这也就是样品KOH-C-1虽然比表面不高但吸附效果较好的原因。另外,样品在经过KOH活化后产生了大量的微米级大孔,这些孔道的存在有利于气相中间二甲苯分子扩散进入活性炭颗粒内部,这也是样品KOH-C-1虽然比表面不高但吸附效果较好的另一个原因。

3.5 KOH的可能的活化机理

通过KOH活化煤、石油焦、生物质和果壳制备活性炭的研究屡见报道^[16-17],相比于NaOH,KOH由于其较强的腐蚀性和渗透性可以处理碳材料而获得比表面很高的活性炭产品。Yamashita和Ouchi^[18]研究了KOH和含碳物质的相互作用,提出了如下机理:



从这种机理可知, $=\text{CH}_2$ 基团对产生K和 K_2CO_3 是很必要的,然而Lu^[19]的研究认为:碳材料表面的

C-O、C-O-C、C-OH和烷基基团很可能是KOH化学活化过程中重要的活性位点,这些基团可以在活化过程中产生C-O-K物种,并进一步引发这些基团和C前驱体的反应,从而完成造孔。从本研究的结果看,活性炭作为已经充分碳化的材料,其表面 $=\text{CH}_2$ 基团比较稀少,而由于存在大量的孔隙和微石墨晶,其表面的C-O、C-O-C、C-OH基团可能很多,因此本研究中KOH对木质活性炭颗粒的活化现象很可能复合Lu所提出的机理。

虽然以上机理可以解释KOH对活性炭的活化,但对于活性炭样品在0.5 nm处微孔数量的周期性变化仍不能给出合理的说明。基于前面的分析结果,笔者认为:KOH对活性炭的再活化结果很可能和原活性炭样品孔道之间的碳质层的厚度有关。如图5所示,原活性炭样品的孔径比较单一,但孔道间的碳质层(carbonaceous layer)厚薄不一,当使用KOH对活性炭样品进行活化时,KOH很可能依照Lu^[19]提出的机理对活性炭的碳质层进行腐蚀和再活化,对于孔道间的碳质层比较厚的情况,KOH成功的在碳质层上腐蚀出了0.5 nm左右尺寸的新生微孔,而对于孔道间的碳质壁比较薄的情况,KOH则将整个碳质壁腐蚀去除,导致孔道丧失,这两个因素前者提高比表面并增加0.5 nm的微孔,后者则降低比表面并消耗0.5 nm的微孔,当KOH用量较低时,KOH对碳质层的腐蚀和减薄作用不明显,只是在原来的孔壁上腐蚀出了更多的微孔,所以0.5 nm

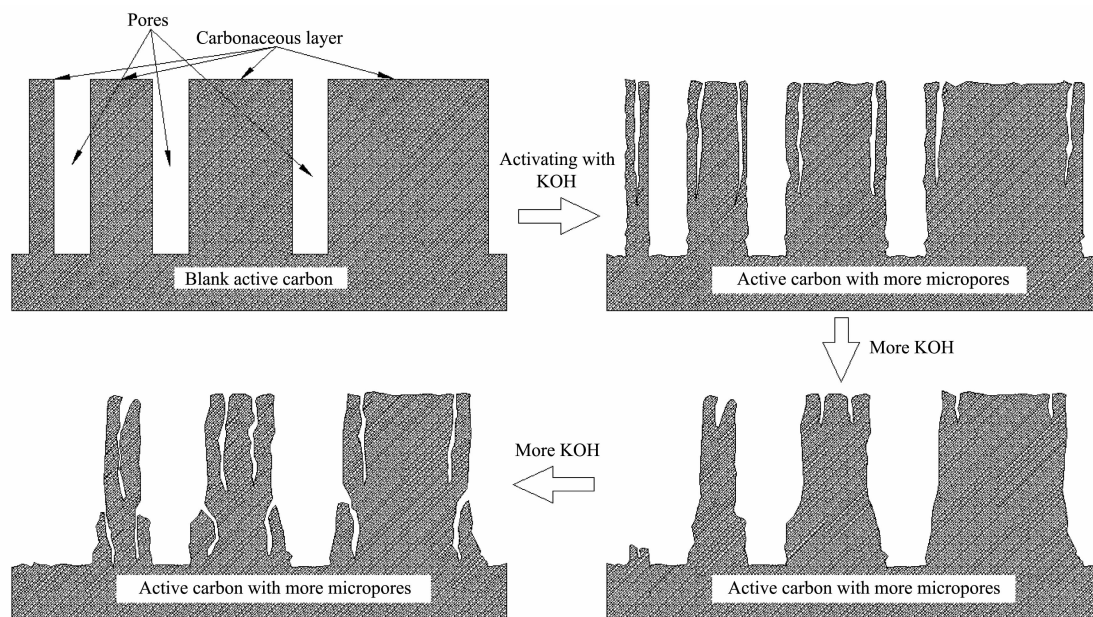


图5 KOH对于样品可能的活化过程

Fig.5 Proposed mechanism of activation process by KOH upon samples

左右的微孔增多,随着 KOH 用量的增大,原来较薄的碳质层被腐蚀而且去除,所以 0.5 nm 左右的微孔反而减少,而进一步增大 KOH 用量则会在原来更厚的碳质层表面蚀刻出新的微孔,所以 0.5 nm 左右的微孔又会增加,再增大 KOH 用量则会重复上面的过程,依照以上的机理,KOH 再活化法不适用于在碳质层很薄的活性炭材料上,因为这样反而会通过腐蚀去除碳质层而使微孔消失,类似的现象在文献^[20]也有报道。

4 结 论

研究了在坩埚封装条件下、以 KOH 为化学活化剂、在空气中通过加热再活化木质活性炭颗粒的方法,该方法避免了 N₂ 气氛保护对设备苛刻要求,所制备活性炭的微孔数量增多,同时活性炭颗粒表面还会产生 5~10 μm 的大孔,这都对吸附气体污染物提供了有利条件。在对间二甲苯的吸附试验中发现,所制备的活性炭颗粒在大约 27 000·h⁻¹ 的空速下对于间二甲苯的吸附能力相较未经再活化的木质活性炭颗粒明显提高。其样品的活化机理很可能是活性炭表面的 C-O、C-O-C、C-OH 等基团先和 KOH 反应生成 C-O-K 物种,再进一步完成造孔和活化。从研究结果可知,向廉价的空白木质活性炭中配以少量化学活化剂 KOH 进行再活化,可以明显增加其 0.5 nm 左右微细孔道的数量,进而提高其对低浓度间二甲苯的吸附性能。

参考文献:

- [1] Rosen M B, Crofton K M, Chernoff N, et al. *Toxicol. Lett.*, **1986**,**34**(2/3):223-229
- [2] Hudak A, Ungváry G. *Toxicol.*, **1978**,**11**:55-63
- [3] Ungváry G, Varga B, Horváth E, et al. *Toxicol.*, **1981**,**19**(3):263-268
- [4] MA Yong-Liang(马永亮), TAN Ji-Hua(谭吉华), HE Ke-Bin(贺克斌), et al. *Chin. J. Environ. Sci.(Huanjing Kexue)*, **2011**,**32**(12):3549-3554
- [5] Lewis C W, Zweidinger R B. *Atmos. Environ. A*, **1992**,**26**(12):2179-2184
- [6] Volkamer R, Jimenez J L, Martini F S, et al. *Geophys. Res. Lett.*, **2006**,**33**(17):1-4
- [7] Pirjola L. *J. Aerosol. Sci.*, **1999**,**30**(3):355-367
- [8] Camredon M, Aumont B, Lee-Taylor J. *Atmos. Chem. Phys.*, **2007**,**7**:5599-5610
- [9] LI Dong-Yan(李东艳), ZHOU Hua-Lei(周花蕾), TIAN Ya-Jun(田亚峻), et al. *Rare Met. Mater. Eng.(Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng)*, **2007**,**36**(S1):583-586
- [10] Lozano-Castello D, Cazorla-Amoros D, Linares-Solano A, et al. *Carbon*, **2002**,**40**:989-1002
- [11] Li P, Zhao T J, Zhou J H, et al. *Carbon*, **2005**,**43**:2701-2710
- [12] LIU Li-Heng(刘立恒), GU Min(辜敏), XIAN Xue-Fu(鲜学福). *Chin. J. Environ. Eng.(Huanjing Gongcheng Xuebao)*, **2012**,**6**(4):1299-1304
- [13] Benkahedda J, Jaubert J, Barth D. *J. Chem. Thermodynam.*, **2000**,**32**:401-411
- [14] Kawasaki N, Kinoshita H, Oue T, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2004**,**275**:40-43
- [15] Chiang Y C, Chiang P C, Huang C P. *Carbon*, **2001**,**39**:523-524
- [16] Ahmadpour A, Do D D. *Carbon*, **1996**,**34**:471-479
- [17] HAN Lei(韩磊), YANG Ru(杨儒), LIU Guo-Qiang(刘国强), *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(12):2097-2104
- [18] Yamashita Y, Ouchi K. *Carbon*, **1982**,**20**(1):41-45
- [19] Lu C L, Xu S P, Gan Y X. *Carbon*, **2005**,**43**:2295-2301
- [20] Yoon S H, Lim S Y, Song Y, et al. *Carbon*, **2004**,**42**(8/9):1723-1729