

烧结活性炭的制备及吸附性能研究

肖凯军¹, 何婷琳¹, 银玉容², 马伟文²

(1. 华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640) (2. 华南理工大学环境与能源学院, 广东广州 510006)

摘要: 本文以椰壳制粉末活性炭(AC)为基料, 聚乙烯(PE)为高分子粘结剂, 采用热压烧结工艺制备烧结活性炭(Sintered Activated Carbon, SAC)。考察了原料质量组成比、热压时间和热压温度对SAC的密度、强度、微观结构的影响, 原料的质量比对SAC的机械性能和吸附性能影响最大, 随着粉末活性炭添加量的增加, SAC的比表面积迅速增加, 而机械强度却降低, 并得到了较佳的制备工艺为: 原料比为3:1, 热压温度150℃, 压力为15MPa, 热处理时间30min。同时通过对比原料AC和SAC对亚甲基蓝吸附行为及N₂吸(脱)附曲线的测定, 可知制备所得SAC的吸附行为与AC相似, 可知PE作为制备烧结活性炭的一种新型粘结剂, 在不过多地降低比表面积的前提下, 大大地提高烧结活性炭的机械性能, 使其能够长时间经受住水流和气流的冲击。

关键词: 烧结活性炭; 制备; 热压工艺; 吸附性能

文章编号: 1673-9078(2013)7-1514-1517

Preparation and Absorption Characteristics of SAC

XIAO Kai-jun¹, HE Ting-lin¹, YIN Yu-rong², MA Wei-wen²

(1. College of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(2. College of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: In this paper, sintered active carbon (SAC) was prepared by sintering coconut powdered activated carbon at certain temperature and high pressure using polyethylene as macromolecule binder. The effects of material ratio, time and sintered temperature on density, intensity and micro-structure of SAC were investigated. The ratio of PE to AC showed the greatest influence on the mechanical properties and adsorption properties of SAC. As the increase of the amount of active carbon, specific surface area of SAC increased rapidly, but the intensity decreased. The processing parameters were optimized by the single factor test as follows: AC: PE 3:1, 200℃, 15 MPa and 30 min. Analysis of MB and N₂ adsorption property of SAC and AC showed that, there was no significant difference between the two materials. As a new binder for SAC, PE can improve the mechanical properties of SAC greatly, but decrease the surface area. The SAC samples were all have excellent mechanical properties.

Key words: SAC; preparation; sintered; absorption characteristic

粉末活性炭因为具有发达的微孔结构, 巨大的比表面积^[1], 使其具有优异的吸附性能。但是粉末活性炭在应用中也存在一些不足, 其中很重要的是处理废水具有不易分离, 难于重复回收利用, 还会造成粉尘污染^[2-3]。与之相比, 烧结活性炭最为成型活性炭的一种, 具有固定的尺寸、强度等能克服粉末活性炭的这些缺点, 便于运输和回收, 且应用中无粉尘污染。在生活上, 用于空气净化器和饮水机, 使装置的制造和维修更加方便^[4]。在工业方面, 作为储氢材料^[5], 催化剂载体^[6], 电极材料^[7]等新型材料, 更是掀起了研究

收稿日期: 2013-03-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(21176092)和“十二五”国家科技支撑计划课题(2011BAE16B04)和广东省产学研项目(2010B090400512)的资助
作者简介: 肖凯军(1969-), 男, 博士, 教授, 主要从事膜材料制备及分离技术

的热潮。

成型活性炭的制备重点在成型体的制备和后处理的工艺上。成型体可以是具有设定形状和尺寸的木材等天然植物, 也可是采用粘结剂将粉末活性炭粘结成型^[8-9]。如何在提高抗压强度和耐磨度的同时尽可能少地降低比表面积是制备成型活性炭主要存在的问题。研究发现以粉末活性炭作为原料, 是制备高比表面积成型活性炭重要方法之一。腐植酸的钠盐^[10]、煤焦油沥青^[11]、硅酸盐物质^[12]、聚乙烯醇丁醛^[13]、斑脱土^[14]等均作为粘结剂用于成型活性炭的制备, 研究发现不同粘结剂对活性炭孔径的堵塞程度不同, 分子量越大, 对微孔堵塞可能性越小, 制得的成型活性炭吸附性能越好。目前, 采用聚乙烯等高分子化合物作为粘结剂制备成型活性炭, 具有工艺简单, 性能良好等特点, 但是, 此类成型活性炭研究尚欠缺。

本实验采用热压烧结工艺,以椰壳粉末活性炭为原料,聚乙烯为粘结剂,采用单因素实验方法寻找较佳的制备工艺,并初步探讨 SAC 的对亚甲基蓝及 N₂ 的吸附行为的区别。

1 材料与方 法

1.1 仪器及试剂

主要仪器:平板硫化机,创宏仪器设备有限公司; Thermo Scientific MaxQ4000 恒温/低温摇床,美国赛默飞世尔 Thermo Fisher; HQ45Z 恒温摇床,武汉中科科技责任有限公司; JW-BK222 型静态氮吸附仪,北京精微高博科学技术有限公司; EVO LS10 扫描电子显微镜,德国 CARL ZEISS; TU-1901 双光束紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限公司; R200D 电子天平, Sartorius research 等。

实验试剂:椰壳制粉末活性炭(BET 比表面积 733.08 m²/g); 聚乙烯(大韩油化, U030); 亚甲基蓝,广州化学试剂厂,分析纯。

1.2 烧结活性炭的制备

将粉末活性炭与聚乙烯按照一定的比例混合(2:1、3:1、4:1、5:1),研磨使其颗粒均匀。将混合均匀的原料装填到模具中,在一定的温度(200℃、150℃)和压力(15 MPa)下烧结(30 min、60 min、90 min、120 min)。冷却,脱模,制得样品。

1.3 实验方法

1.3.1 密度的测定

由于目前尚未有标准的测试方法和仪器适应烧结活性炭的密度测定,故参照一般固体的密度的测定方法。烧结活性炭的密度由公式(1)测定:

$$D_{SAC} = M_{SAC} / V_{SAC} \quad (1)$$

注: D_{SAC} 为烧结活性炭的密度, M_{SAC} 为烧结活性炭的质量, V_{SAC} 为烧结活性炭的体积。

1.3.2 强度的测定

将 SAC 样品放在一个平面上,上面逐渐加放铁块,直到它破碎为止,然后记下所加铁块的质量 m,用单位面积的 SAC 承受的压力即为 SAC 的机械强度,单位为 N/cm²[15]。

1.3.3 亚甲基蓝吸附实验

以亚甲基蓝值表征烧结活性炭的吸附性能,在工作波长 664 nm 下,用分光光度计测得的亚甲基蓝溶液的标准曲线为 Y=0.1236x+0.0173。称取 0.1 g 的样品,加入 30 mL 初始浓度 C₀ (1.5 g/L) 的亚甲基蓝溶液,震荡 3 h,每隔 20 min 测量其上清液的吸光度值。根据标准曲线,计算得到亚甲基蓝的浓度 C_t,根据公式(2)

得到单位质量的样品的亚甲基蓝值(mg/g)。

$$\text{亚甲基蓝值} = (C_0 - C_t) / m \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 原料比对烧结活性炭性能的影响

以粉末活性炭为基料,聚乙烯为高分子粘结剂,制备烧结活性炭。粉末活性炭的相对添加量对烧结活性炭的性能影响重要。实验中固定热压条件:热压温度 150℃、热压时间 30 min 及压力 15 MPa,分别考查了粉末活性炭:聚乙烯的质量比为 2:1、3:1、4:1 和 5:1 时烧结活性炭的性能变化,结果如表 1 所示。

表 1 原料质量比对烧结活性炭性能的影响

Table 1 The effect of the ratio of PE on characteristics of SAC

质量比	密度/(g/cm ³)	强度/(N/cm ²)	BET 比表面积/(m ² /g)	总孔体积/(cm ³ /g)
2:1	0.56±0.08	210±0	467.73±0.05	0.063±0.00011
3:1	0.52±0.04	180±0	532.86±0.02	0.066±0.00009
4:1	0.49±0.02	140±0	591.75±0.11	0.071±0.00014
5:1	0.47±0.07	100±0	659.02±0.08	0.074±0.00007

从表 1 可知,随着粉末活性炭的增加,SAC 的 BET 表面积和总孔体积也随之增加。当 AC:PE 为 5:1 时,SAC 的 BET 比表面积为 659.02 m²/g,与原料比为 2:1 的样品相比,增加了 40.89%。但是随着粉末活性炭的添加,导致烧结活性炭的密度和机械强度明显降低。当原料比从 2:1 增加至 5:1 时机械强度降低了 52.38%,文献指出,当机械强度大于 100 N/cm²时,才能长期经受水流和气流的冲击[15]。该方法制备的烧结活性炭的机械强度均高于 100 N/cm²,说明该工艺制备的烧结活性炭具有良好的机械性能。其为了使制备的 SAC 在保证其机械强度的同时尽可能的提高其比表面积,故最佳原料比为 3:1。

2.2 热压时间对烧结活性能的影响

表 2 热压时间对烧结活性炭性能的影响

Table 2 The effect of the time on characteristics of SAC

热压时间/min	密度/(g/cm ³)	强度/(N/cm ²)	BET 比表面积/(m ² /g)	总孔体积/(cm ³ /g)
30	0.56±0.08	180±0	532.86±0.02	0.066±0.00009
60	0.52±0.04	180±0	517.37±0.07	0.056±0.00012
90	0.52±0.10	180±0	515.98±0.03	0.056±0.00006
120	0.52±0.12	180±0	516.05±0.08	0.056±0.00007

原料经过混匀,加入模具中,然后经过热压烧结处理制得 SAC。实验中固定热压条件:热压温度 150℃、原料比 3:1 及压力 15 MPa,由于原料堆积紧密无需进行排气,只需慢慢加压至 15 MPa 后进行热压烧

结即可。实验考查了热压时间分别为 30 min、60 min、90 min 和 120 min 时制备的样品的性能变化,结果如表 2 所示。由表 2 可看出,在 30~120 min 之间,烧结活性炭的机械强度、BET 比表面积及总孔体积变化几乎不大,密度保持在 0.52 g/cm³,在 30~60 min 时的增加比率为 0.058%。可知,提高热压时间对烧结活性炭的性能的影响不大,因此,从节能和操作方便的角度考虑,最佳的热压时间为 30 min。

2.3 热压温度对烧结活性炭性能的影响

通过试验测得该高分子粘结剂 PE 的熔融温度约为 135 °C,故考察试验温度为 150 °C 和 200 °C。实验中固定热压条件如下:热压时间 30 min、原料比 3:1 及压力 15 MPa,实验结果如表 3 所示。

表 3 热压温度对烧结活性炭性能的影响

Table.3 The effect of the temperature on characteristics of SAC

温度 /°C	密度 /(g/cm ³)	强度 /(N/cm ²)	BET 比表面积/(m ² /g)	总孔体 积/(cm ³ /g)
150	0.52±0.11	180±0	532.86±0.02	0.066±0.00009
200	0.56±0.08	180±0	527.75±0.06	0.068±0.00011

从表 3 中可以看出,由于该 PE 分子量很大,流动性不高,熔体指数很低,粘度极高,当温度高于 135 °C 时,呈熔融状态,填充粉末活性炭颗粒之间的空隙,同时也会堵塞部分的毛细孔,从而导致其比表面积下降,故所得的烧结活性炭的 BET 比表面积较 AC 降低 1.0% 左右。当温度上升,PE 的流动性略微增加,使得 BET 比表面积略微降低。在热压烧结过程中最佳热压温度:150 °C。

2.4 烧结活性炭 SEM 分析

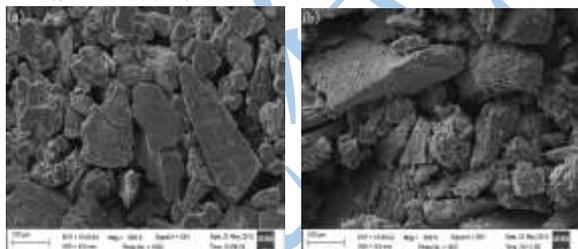


图 1 SAC 样品的 SEM 图

Fig.1 SEM characteristic of SAC sample

图 1 为烧结活性炭的 SEM 图(表面(图 a)和断面(图 b))。由图(a)可见,由于 PE 粘结剂的粘连作用,使得烧结活性炭的表面很多处连成片状。由于该高分子粘结剂的流动性差,只能粘连附近的粉末活性炭,不会堵塞过多的空隙,表面仍能看见明显的空隙。图(b)为烧结活性炭的断面的 SEM 图,各种大小不一的空隙,且细小的微孔丰富,这也就保证了烧结活性炭的比表面积不会降低太多。

2.5 烧结活性炭的吸附特性表征

为了考察添加高分子粘结剂 PE 及烧结工艺对制得的样品的吸附性能的影响,对原料和烧结活性炭样品(原料比 3:1,温度 150 °C,压力 15 MPa,时间 30 min)的在溶液中对亚甲基蓝的吸附和气体 N₂ 的吸附进行对比。

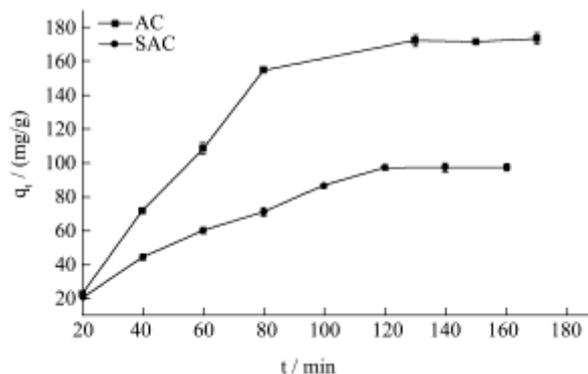


图 2 AC 与 SAC 对亚甲基蓝的吸附速率曲线

Fig.2 The adsorption rate of MB on AC and SAC

图 2 为在相同的条件下(亚甲基蓝溶液的初始浓度:1.5 g/L,温度 303 K, pH 7, 转速 185 r/min),AC 与 SAC 对亚甲基蓝的吸附曲线。活性炭由于具有丰富的空隙结构和巨大的比表面积,对亚甲基蓝具有很好的吸附能力。从图 2 中可以看出,与 AC 对亚甲基蓝的吸附相比,SAC 的最大吸附量由 170 mg/g 降至 97 mg/g,吸附达到平衡的时间从 80 min 增加到 120 min。由于 SAC 的单位质量的比表面积较 AC 有所减少,导致其吸附性能也随之降低。SAC 结构紧密,在吸附溶液中的分散性远不及粉末活性炭,亚甲基蓝分子从 SAC 的表面扩散至内部进行吸附需要一定的时间,所以使得吸附的速率降低,吸附平衡的时间推迟 40 min。但是从两条吸附曲线的形状来看,可知,SAC 对亚甲基蓝的吸附特性与 AC 相似,在吸附前期,吸附量随着时间的增加迅速增加,而后达到吸附平衡。

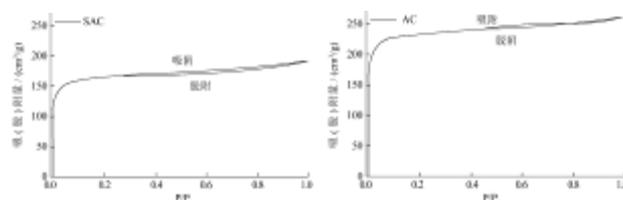


图 3 AC 与 SAC 的 N₂ 等温吸(脱)附曲线

Fig.3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms for AC and SAC

图 3 为粉末活性炭和烧结活性炭对 N₂ 的等温吸(脱)附曲线,从图中可以看出 AC 与 SAC 的吸(脱)附曲线的形状类似,说明其对于气体分子 N₂ 的吸附行为是相似的。当 p/p₀ 小于 0.05 时,主要是单层吸附;在 p/p₀ 在 0.05~0.2 左右时,发生的主要是多层吸附;

当 p/p_0 在 0.2~1.0 时, 吸附-脱附曲线不重合, 即出现了滞后环, 主要与气体被困在狭窄的孔洞中引起毛细凝聚有关的亚稳定状态造成的, 从滞后环的形状看出 AC 和 SAC 的孔径分布较窄^[16]。

表 4 AC 和 SAC 的孔结构参数

Table.4 Parameters of the porous structure for the AC and SAC

样品	BET 比表面积/(m ² /g)	吸附平均孔径/nm	BJH 吸附累计总孔体积/(cm ³ /g)
SAC	527.75	2.237	0.066
AC	733.08	2.207	0.079

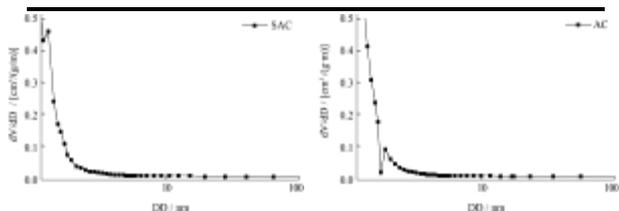


图 4 AC 和 SAC 的 BJH 吸附孔径分布

Fig.4.The pore distribution curves from the adsorption of AC and SAC

采用 JW-BK222 静态氮比表面积吸附仪对 AC 和 SAC 样品测定其 BET 比表面积及微观孔结构, 结果如表 4 所示。烧结活性炭的比表面积降低了约 28.01%, 平均孔径增加了 1.36%, BJH 吸附累计总孔体积降低了 16.46%。这是由于粘结剂 PE 颗粒堵塞了活性炭的部分孔道及空隙, 使得比表面积和总孔体积略有降低。图 4 为 AC 和 SAC 的 BJH 吸附孔径分布图, 且 SAC 的最几孔径为 1.903 nm, AC 的最几孔径为 2.004 nm。从图 4 中可以看出, 由于粘结 PE 粒径较大, 故对活性炭的微孔堵塞较少, 而对于中孔和大孔的堵塞会较严重, 与 2.4 中 SEM 分析的结果一致。

3 结论

3.1 本实验采用超高分子 PE 粘结剂, 以粉末活性炭为原料制备出烧结活性炭, 研究表明, 原料比对烧结活性炭的机械性能及吸附性能的影响作用高于其他的工艺条件, 并通过单因素实验得到较佳工艺条件为: 原料比(AC:PE)为 3:1, 热压温度 150 °C, 压力 15 MPa, 时间 30 min。

3.2 该方法是一种新型的简单的制备成型活性炭的方法, 制备的烧结活性炭 BET 比表面积最高达 664 m²/g, 具有良好的吸附性能。且机械强度均高于 100 N/cm², 保证样品能够经受住水流和气流的反冲击。

3.3 添加的粘结剂 PE 作为一种新型的粘结剂, 对活性炭的粘连主要为涂覆, 烧结活性炭与原料粉末活性炭具有相同的吸附曲线, 说明添加 PE 及烧结工艺并

未改变其吸附特性, 反而使其具有优异的机械强度。

参考文献

- [1] 王晓瑞,钱仁援,金鸣林,等.活性炭制备工艺条件对其比表面积的影响[J].炭素技术.2004,24,6:1-4
Wang X R, Qian R Y, Jin M L, et al. Effects of preparation parameters on specific surface area of activated carbons [J]. Carbon Techniques, 2004, 24(6): 1-4
- [2] J Rivera-Utrillaa, M Sánchez-Poloa, V Gómez-Serranob, et al. Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications [J]. Journal of Hazardous Materials. 2011: 187-189
- [3] 姜剑飞,陈琨.粉末活性炭净水技术在给水处理中的应用[J].黑龙江水利科技,2009,37(4):73-76
Jiang J F, Chen K. Powder activated carbon water purification technology apply on water treatment [J]. Heilongjiang Science and Technology of Water Conservancy. 2009, 37(4):73-76
- [4] 沈曾民,张文辉,张学军,等.活性炭材料的制备和应用[M].化学工业出版社,2006
Shen Z M, Zhang W H, Zhang X J, et al. Preparation and application of activated carbon [M]. Chemical Industry Press. 2006
- [5] Rodriguez P, Simescu-Lazar F, Meille V, et al. Carbon-coated structured supports. Preparation and use for nitrobenzene hydrogenation [J]. Applied Catalysis A: General, 2012, 427: 66-72
- [6] Armenise S, Roldán L, Marco Y, et al. Elucidation of Catalyst Support Effect for NH₃ Decomposition Using Ru Nanoparticles on Nitrogen-Functionalized Carbon Nanofiber Monoliths [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(50): 26385-26395
- [7] Merlet C, Rotenberg B, Madden P A, et al. On the molecular origin of super capacitance in nanoporous carbon electrodes [J]. Nature Materials, 2012, 11(4): 306-310
- [8] 甘琦,周昕,赵斌元,等.成型活性炭的制备研究进展[J].材料导报,2006,20(1):61-67
Gan Q, Zhou X, Zhao B Y, et al. The advance of research on formed activated carbon preparation [J]. Materials Review, 2006, 20(1): 61-67
- [9] 宋燕,凌立成,李开喜,等.成型活性炭对甲烷吸附性能研究[J].新型炭材料,2000,15(4):12-16
Song Y, Ling L C, Li K X, et al. Adsorption properties of methane on forming activated carbon [J]. New Carbon Materials, 2000, 15(4): 12-16

- [10] D Lozano-Castelló, D Cazorla-Amorós, A Linares-Solano, et al. Activated carbon monoliths for methane storage: influence of binder [J]. Carbon, 2002, 40(15): 2817-2825
- [11] 袁爱军,查庆芳,李兆丰,等.天然气储存用多孔炭的研究 I - 比表面积多孔炭的制备[J].炭素技术,2003,6:2-5
Yuan A J, Zha Q F, Li Z F, et al. Study of porous carbon for storage of natural gas I - preparation of porous carbons with high specific surface area [J]. Carbon Techniques, 2003, 6: 2-5
- [12] M Yates, J Blanco, P Avila, et al. Honeycomb monoliths of activated carbons for effluent gas purification [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2000, 37(1-2): 201-208
- [13] Wenming Qiao, Yozo Korai, Isao Mochida, et al. Preparation of activated carbon form II. roles of activated carbons on the strength of activated carbon form using a thermoplastic polymer as binder [J]. New carbon materials, 2001, 16(2): 1-7
- [14] Danh Nguyen-Thanh, Teresa J Bandosz. Activated carbons with metal containing bentonite binders as adsorbents of hydrogen sulfide[J]. Carbon, 2005, 43(2): 359-367.
- [15] 余学强,刘莹,张国栋.沉积 TiO₂ 膜的成型活性炭的制备及性能研究[J].安徽工业大学学报,2008,25(3):279-283
Yu X Q, Liu Y, Zhang G D. Study on preparation and performance of formed activated carbon with deposited TiO₂ thin films [J]. J. of Anhui University of Technology, 2008, 25(3): 279-283
- [16] K S W Sing, D H Eeerett, R A W Haul, et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity [J]. Pure & Appl. Chem., 1985, 57(4): 603-619