

文章编号: 1007-8827(2006)04-0369-05

沥青活性炭的制备方法

王云龙, 张生万, 杜文, 王伟

(山西大学 化学化工学院, 山西 太原 030006)

摘 要: 由中温沥青制备活性炭的工艺流程, 预处理过程存在热处理时间长、沥青破碎困难的问题, 通过将沥青附载于玉米秸秆上, 采用空气氧化法进行热处理, 可以较好地解决上述问题。实验考察了热聚合法和空气氧化法两种热处理工艺对活性炭吸附性能的影响, 发现空气氧化法效果优于热聚合法, 其适宜的热处理条件为: 温度 400 ℃, 时间 2 h。对活化工艺的研究结果表明: 活化时碱炭比为 5:1、炭料粒度 100 目、活化温度在 800 ℃~900 ℃、活化时间在 1 h~1.5 h, 所制活性炭吸附性能高、且稳定。

关键词: 沥青; 玉米秸秆; 活性炭; 制备方法

中图分类号: TQ 424.1

文献标识码: A

1 前言

随着国民经济的快速发展, 活性炭的应用范围越来越广^[1], 无论在环保^[2,3]、医药^[4]、军事等领域^[5]还是气体分离、气体贮存^[6,7]等新兴工业^[8]都对活性炭提出了更高的要求, 因此开发具有优良性能的活性炭已成为众多科研院所、企业开发中心的重要任务。

Wennerberg 方法^[9]是现今制备高性能活性炭最成功的方法之一, 国内外学者围绕这一方法进行过细致的研究, 该法的主要特点是采用炭质物料与数倍量的碱(指 KOH)进行反应^[10]。在 20 世纪 90 年代 Wennerberg 方法传入我国并被用于沥青活性炭的制备, 1994 年乔文明等以氧化沥青(40 μm~100 μm)为原料, 采用 KOH 活化剂, 制得碘吸附值为 2 633 mg/g~3 114 mg/g 的高性能活性炭^[11]; 1995 年欧阳曙光等以改质沥青为原料, 以 KOH 活化处理制得比表面积为 2 377 m²/g 的高比表面积活性炭^[12]; 1996 年许斌等以中间相沥青为原料, 采用 KOH 活化剂制得碘吸附值为 3 094 mg/g 的活性炭^[13]; 2005 年王晓瑞等以煤沥青为原料, 以 KOH 活化处理制得比表面积为 1 846 m²/g 的活性炭^[14]。这些研究虽取得了较大成绩, 但是沥青活性炭制备方法仍有不完善之处, 比如沥青的预处理过程, 由于沥青有加热熔融的性质, 在破碎前须对它进行热处理以使之由热塑性变为热固性, 一般采取的方法是

直接加热, 加热过程需缓慢升温, 故而热处理时间较长, 且难以使颗粒均匀氧化, 处理后沥青仍带有些黏性给破碎带来困难, 这些问题在一定程度上影响了沥青活性炭的推广应用。笔者以山西焦化集团的中温煤沥青为原料, 在借鉴模板法^[15-18]的基础上, 将沥青附载于玉米秸秆上, 热处理后采用 KOH 活化工艺研制沥青基活性炭, 考察了原料预处理改进后的效果, 并探究了活性炭制备条件与其吸附性能之间的关系。

2 实验部分

2.1 原材料

煤沥青为山西焦化集团的中温煤沥青, 软化点为 82 ℃, 甲苯不溶物为的质量分数为 16%, 灰分的质量分数为 0.3%, 挥发分的质量分数为 58%; 玉米秸秆取自太原郊区; 实验中所用其他试剂均为分析纯试剂。

2.2 沥青基活性炭的制备

取适量煤沥青, 以二氯甲烷为溶剂, 配制浓度约为 0.25 g/mL 的沥青二氯甲烷溶液; 取 6 g 秸秆内瓢浸泡其中, 12 h 后取出晾干得 40 g 黑色秸秆; 将黑色秸秆置于升温速率约为 10 ℃/min 的马弗炉中加热至 400 ℃, 保温 2 h; 冷却后得 26 g 炭料, 将炭料粉碎至 100 目, 然后与 KOH 按 1:4 的质量比混合, 在 N₂ 保护下于 800 ℃活化 1 h; 所得活化料依次用水洗,

收稿日期: 2006-10-25; 修回日期: 2006-11-28

基金项目: 山西省工业攻关项目(2006031204), 山西省首届中青年拔尖创新人才基金资助项目。

通讯作者: 张生万, 教授, E-mail: zswan@sxu.edu.cn

作者简介: 王云龙(1977-), 男, 山西洪洞人, 硕士, 主要从事天然气吸附剂的研究。E-mail: swwangyunlong@126.com

酸洗,再水洗至中性,干燥后即得产品。工艺流程如下:中温沥青→附载→热处理→破碎→与 KOH 混合→活化→洗涤→干燥→成品。

2.3 碘吸附值的测定

活性炭碘吸附值的测定按照 GB7702-87“煤质颗粒活性炭碘吸附值的测定方法”进行。

2.4 比表面积的测定

采用意大利 Thermo Electron 公司 Sorptomatic 1990 型物理吸附仪,以 BET 低温吸附法测定活性炭的比表面积。

3 结果与讨论

3.1 活性炭的吸附性能

按 2.2 节沥青基活性炭的制备方法制取活性炭,其比表面积与碘吸附值的测定结果如表 1 所示。

表 1 碘吸附值、比表面积测定结果
Table 1 Measured value of iodine number & BET surface area

Iodine number	$A/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	2 640
BET surface area	$S/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	3 391

3.2 热处理对吸附性能的影响

本实验选择碘吸附值作为活性炭吸附性能的评价指标。按 2.2 节沥青基活性炭的制备方法制取黑色秸秆,然后分别采用空气氧化法(在空气中对黑色秸秆进行热处理)和热聚合法(在惰性气体 N₂ 中进行热处理)进行热处理使附载沥青由热塑性变为热固性。针对两种不同的热处理方式,首先考察了热处理温度对吸附性能的影响,结果见表 2,由表 2 可知,空气氧化法效果优于热聚合法,且热处理温度

表 2 不同热处理方式下热处理温度对活性炭碘吸附值的影响

Table 2 Effect of heat treatment temperature on the iodine number of active carbon under different heat treatment temperature

Heat treatment mode	Heat treatment temperature $t/^\circ\text{C}$	Iodine number $A/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
Air oxidation process	300	2 567
	400	2 635
	500	2 550
Thermal polymerization	300	2 445
	400	2 428
	500	2 512

Note: Heat treatment time: 3 h

在 400 ℃时碘吸附值最大,这与王效瑞等所得结论颇为一致^[19];随后考察了在空气氧化条件下热处理时间对吸附性能的影响,结果见表 3,从表 3 可知,热处理时间超过 2 h 后,碘吸附值趋于稳定。实验结果还表明,沥青附载于秸秆上,受热均匀,不仅提高了氧化效果,缩短了热处理时间,而且热处理后的秸秆为多孔结构,一捏即碎,破碎问题易得到解决。鉴于以上原因热处理采用空气氧化法,热处理温度 400 ℃,热处理时间 2 h 为宜。

表 3 空气氧化方式下热处理时间对活性炭碘吸附值的影响

Table 3 Effect of heat treatment time on the iodine number of active carbon under air oxidization condition

Heat treatment time t/h	1	2	3	4
Iodine number $A/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	2 013	2 621	2 635	2 638

Note: Heat treatment temperature: 400 ℃

3.3 活化对吸附性能的影响

活化是活性炭制备中关键的一步,活性炭吸附性能的优劣与之有直接关系。笔者对活化条件进行了系统的考察。

3.3.1 炭料粒度对吸附性能的影响

为了考察炭料粒度对吸附性能的影响,按 2.2 节沥青基活性炭的制备方法分别以粒度为 50 目、100 目、200 目、300 目、400 目的炭料制取活性炭,其结果如图 1 所示,由图 1 可见,对于粒度在 100 目以下的炭料,随着目数增大,炭料与碱充分接触,活化反应充分,碘吸附值增大较快,但目数增至 100 目以后,碘吸附值变化甚微,曲线有微弱下降,这可能是高温下炭材料自身所发生的微弱热分解引起结构微调的缘故。所以炭料粒度选择 100 目较好。

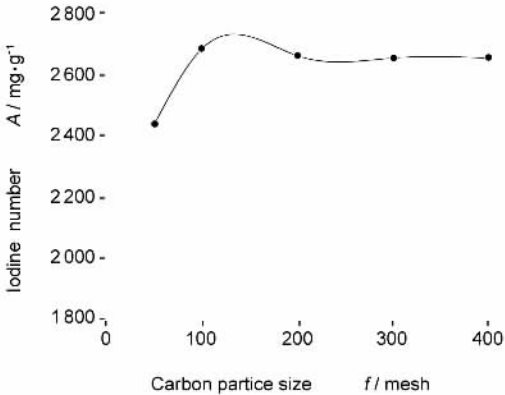
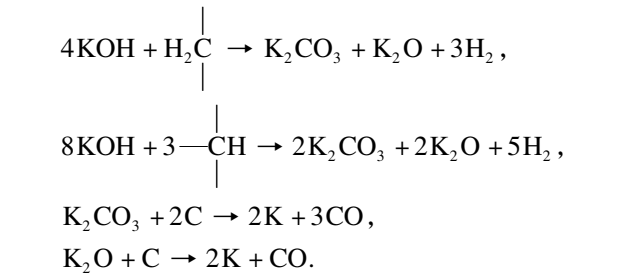


图 1 炭料粒度对碘吸附值的影响

Fig. 1 Effect of carbon particle size on the iodine number

3.3.2 碱炭比对吸附性能的影响^[20,21]

按 2.2 节沥青基活性炭的制备方法考察了碱炭比(范围为 2:1~6:1)对吸附性能的影响,结果见图 2,从图 2 可以看出,碱炭比在 5:1 时吸附性能最好。对于碱的活化机理,目前较满意的解释认为,在活化过程中发生了如下反应^[21]:



这些反应主要发生在炭料孔隙的内壁上,碳不断地转化为 CO 等气体,孔径扩大形成新的孔隙,所以随着 KOH 的增加,烧失量增加,吸附性能显著提高,但当 KOH 达到最佳值以后,过量的碱与原先生成的微孔结构碳原子层继续反应,引起炭材料过度烧蚀,生成的部分微孔被刻蚀成中孔甚至大孔,而大孔对吸附是不利的,因此吸附性能下降。对于“烧蚀说”,最有力的证据来自扫描电镜(SEM),通过 SEM 可观察到炭材料微孔及其烧蚀后的形貌^[22]。

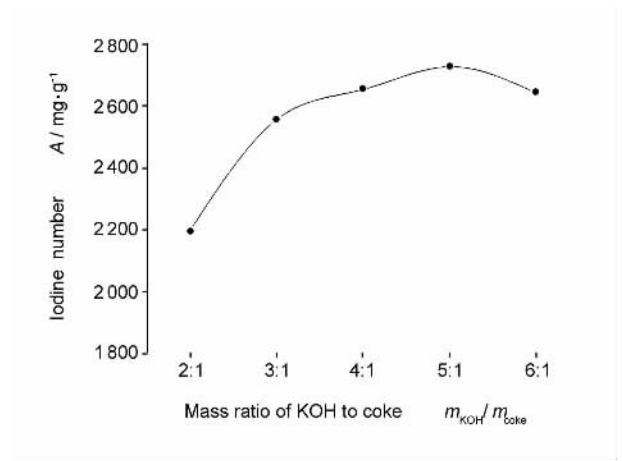


图 2 碱炭比对碘吸附值的影响

Fig. 2 Effect of mass ratio of KOH to coke on the iodine number

3.3.3 活化温度、活化时间对吸附性能的影响

按 2.2 节沥青基活性炭的制备方法考察了不同活化温度(700 ℃ ~ 900 ℃)对吸附性能的影响。结果如图 3 所示,由图 3 可知,碘吸附值随着活化温度的升高而迅速升高,当温度达到 800 ℃ 后,活化反应趋于完全,碘吸附值变化缓慢,顶部出现平台,故活化温度选择 800 ℃ ~ 900 ℃ 为宜;在相同条件下,考察了不同活化时间(1 h ~ 2 h)对活性炭吸附性能的影响,结果见图 4,从图 4 可以看出,碘吸附值随着

活化时间的延长而逐渐升高,但时间达到 1 h 后,活化反应趋于完全,碘吸附值变化减慢,顶部也出现平台,因此活化时间选择 1 h ~ 1.5 h 为宜。

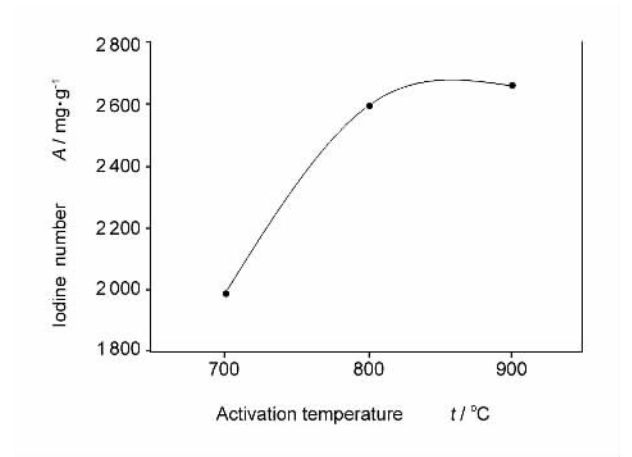


图 3 活化温度对碘吸附值的影响

Fig. 3 Effect of activation temperature on the iodine number

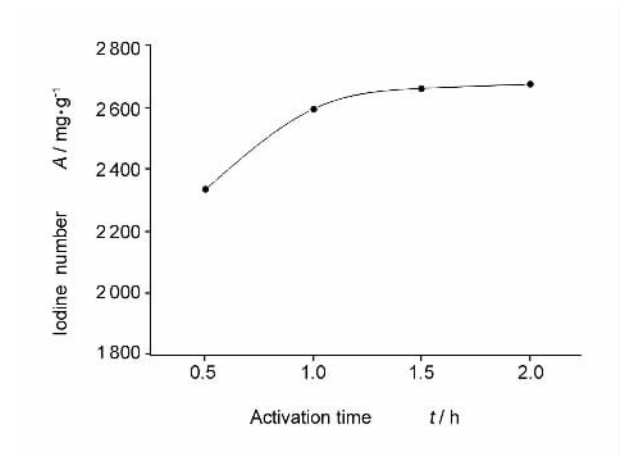


图 4 活化时间对碘吸附值的影响

Fig. 4 Effect of activation time on the iodine number

4 结论

通过沥青附载于玉米秸秆上制备活性炭的研究,结果证明:空气氧化法效果优于热聚合法;活化时碱炭比为 5:1、炭料粒度在 100 目以上、活化温度在 800 ℃ ~ 900 ℃、活化时间在 1 h ~ 1.5 h 范围内,所制活性炭吸附性能高、且稳定。该法不仅使热处理时间大为缩短,而且克服了沥青破碎的困难,所制活性炭可用于环保、气体分离与气体贮存、双电层电容器等方面,具有良好的应用前景。另外玉米秸秆也可采用锯末等具有毛细微孔结构的物质代替,但其制备条件须作一些改变。

参考文献

[1] 陆安慧. 炭材料科学的研究现状和发展趋势——Carbon2006

- 参会感[J]. 新型炭材料, 2006, **21**(3): 285-288.
(LU An-Hui. A brief overview on the Carbon 2006 conference [J]. New Carbon Materials, 2006, **21**(3): 285-288.)
- [2] SONG Yan, QIAO Wen-ming, Seong-Ho Yoon, et al. Toluene adsorption on various activated carbons with different pore structures[J]. New Carbon Materials, 2005, **20**(4): 294-298.
(宋 燕, 乔文明, 尹圣昊, 等. 不同结构活性炭对甲苯的吸附性能[J]. 新型炭材料, 2005, **20**(4): 294-298.)
- [3] 李同川, 牛和三. 脱硫脱硝活性炭的研究[J]. 新型炭材料, 2005, **20**(2): 178-182.
(LI Tong-chuan, NIU He-san. Desulfurization and denitrification using activated carbons[J]. New Carbon Materials, 2005, **20**(2): 178-182.)
- [4] 梁 栋, 吕春祥, 李云兰, 等. 活性炭对扑热息痛的吸附行为和体外释放性能[J]. 新型炭材料, 2006, **21**(2): 144-150.
(LIANG Dong, LU Chun-xiang, LI Yun-lan, et al. The adsorption of paracetamol by activated carbons and its subsequent release[J]. New Carbon Materials, 2006, **21**(2): 144-150.)
- [5] GUO Kun-min, XIE Zi-li, MA Lan, et al. Special impregnated activated carbon and canister for removing AsH_3 and PH_3 in H_2 stream[J]. New Carbon Materials, 2001, **16**(2): 54-56.
(郭坤敏, 谢自立, 马 兰, 等. 脱除氢气流中 AsH_3 和 PH_3 的专用浸渍活性炭及滤毒罐[J]. 新型炭材料, 2001, **16**(2): 54-56.)
- [6] 詹 亮, 张 睿, 王艳莉, 等. Pd 在超级活性炭上的负载对其储氢性能的影响[J]. 新型炭材料, 2005, **20**(1): 33-38.
(ZHAN Liang, ZHANG Rui, WANG Yan-li, et al. Properties of super-activated carbon coated with palladium for hydrogen storage[J]. New Carbon Materials, 2005, **20**(1): 33-38.)
- [7] 李建刚, 李开喜, 凌立成, 等. 成型活性炭的制备及其甲烷吸附性能的研究[J]. 新型炭材料, 2005, **20**(4): 294-298.
(LI Jian-gang, LI Kai-xi, LING Li-cheng, et al. The preparation and methane adsorption of formed activated carbon[J]. New Carbon Materials, 2005, **20**(1): 33-38.)
- [8] 周鹏伟, 李宝华, 康飞宇, 等. 椰壳活性炭基超级电容器的研制与开发[J]. 新型炭材料, 2006, **21**(2): 125-131.
(ZHOU Peng-wei, LI Bao-hua, KANG Fei-yu, et al. The development of supercapacitors from coconut-shell activated carbon [J]. New Carbon Materials, 2006, **21**(2): 125-131.)
- [9] Wennerberg Arnold N(Chicago, IL), O' Grady Thomas M (Chicago Heights, IL). Active carbon process and composition [P]. US Patent: US4082694, 1978.
- [10] 郑雅杰, 曹滨林, 孙君森, 等. 我国高比表面积活性炭研究现状与发展对策[J]. 材料导报, 2000, **14**(3): 9-10.
(ZHENG Ya-jie, CAO Bin-lin, SUN Jun-sen, et al. Current status and strategy for research on high surface area active carbon in china[J]. Materials Review, 2000, **14**(3): 9-10.)
- [11] 乔文明, 查庆芳, 凌立成, 等. 氧化沥青的活化研究[J]. 炭素技术, 1994(2): 1-4.
(QIAO Wen-ming, ZHA Qing-fang, LING Li-cheng, et al. The study on activation of oxidized pitch[J]. Carbon Techniques, 1994(2): 1-4.)
- [12] 欧阳曙光, 周菊武, 虞继舜, 等. 煤沥青高比表面积活性炭的研究[J]. 炭素, 1996(1): 28-32.
(OUYANG Shu-guang, ZHOU Ju-wu, YU Ji-shun, et al. Study on coal tar pitch based high specific surface area activated carbon[J]. Carbon, 1996, **1**: 28-32.)
- [13] 况建华, 许 斌. 超高表面积活性炭[J]. 炭素技术, 1998(1): 25-27.
(KUANG Jian-hua, XU Bin. The ultra-high surface area activated carbon[J]. Carbon Techniques, 1998(1): 25-27.)
- [14] 王晓瑞, 钱仁渊, 金鸣林. 正交实验用于煤沥青基活性炭的工艺优化[J]. 煤化工, 2005(2): 16-19.
(WANG Xiao-rui, QIAN Ren-yuan, JIN Ming-lin. Optimizing the technology of coal tar pitch-based active carbon with orthogonal experiment[J]. Coal Chemical Industry, 2005(2): 16-19.)
- [15] 刘贵阳, 黄正宏, 康飞宇. 沸石矿为模板制备多孔炭的研究[J]. 新型炭材料, 2005, **20**(1): 13-17.
(LIU Gui-yang, HUANG Zheng-hong, KANG Fei-yu. An investigation on the preparation of porous carbons with zeolite minerals as templates[J]. New Carbon Materials, 2005, **20**(1): 13-17.)
- [16] HOU Zhao-hui, LI Xin-hai, LIU En-hui, et al. New mesoporous carbons prepared by a simultaneous synthetic template carbonization method for electric double layer capacitors[J]. New Carbon Materials, 2004, **19**(1): 11-15.
(侯朝辉, 李新海, 刘恩辉, 等. 同步合成模板炭化法制备双电层电容器电极用中孔炭材料的研究[J]. 新型炭材料, 2004, **19**(1): 11-15.)
- [17] An-Hui Lu, Wolfgang Schmidt, Ferdi Schüth. Simplified novel synthesis of ordered mesoporous carbon with a bimodal pore system[J]. New Carbon Materials, 2003, **18**(3): 181-185.
(陆安慧, Wolfgang Schmidt, Ferdi Schüth. 结构有序、双重孔隙中孔炭材料的合成与表征[J]. 新型炭材料, 2003, **18**(3): 181-185.)
- [18] An-Hui Lu, Jan-Henrik Smått, Mika Lindén, et al. Synthesis of carbon monoliths with a multi-modal pore system by a one step impregnation technique[J]. New Carbon Materials, 2003, **18**(4): 265-270.
(陆安慧, Jan-Henrik Smått, Mika Lindén, 等. 一步浸渍合成具有多重孔隙的铸型炭体[J]. 新型炭材料, 2003, **18**(4): 265-270.)
- [19] 王晓瑞, 金鸣林, 郑玉丽, 等. 煤沥青预处理工艺对活性炭孔结构的影响[J]. 煤炭转化, 2004, **27**(4): 59-63.
(WANG Xiao-rui, JIN Ming-lin, ZHENG Yu-li, et al. Effects of pretreatment processes of coal pitch on pore structure of active carbon[J]. Coal Conversion, 2004, **27**(4): 59-63.)
- [20] 乔文明, 刘 朗. 高比表面积活性炭的研究与应用[J]. 新型炭材料, 1996, **11**(1): 25-31.
(QIAO Wen-ming, LIU Lang. Research and application of high specific area active carbon[J]. New Carbon Materials, 1996, **11**(1): 25-31.)
- [21] 张晓昕, 郭树才, 邓贻钊. 高表面积活性炭的制备[J]. 材料

- 科学与工程, 1996, 14(4): 34-37.
(ZHANG Xiao-xin, GUO Shu-cai, DENG Yi-zhao. The new technique to prepare high surface area activated carbon[J]. Materials Science & Engineering, 1996, 14(4): 34-37.)
- 化学学报, 2004, 32(1): 54-58.
(CHEN Jin-fu, LI Xing-cun, LI Shu-yuan. Research on the activation mechanism of petroleum coke[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2004, 32(1): 54-58.)
- [22] 陈进富, 李兴存, 李术元. 石油焦活化机理的研究[J]. 燃料

Preparation of pitch-based activated carbons

WANG Yun-long, ZHANG Sheng-wan, DU Wen, WANG Wei
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

Abstract: Medium coal tar pitch was loaded onto porous corn stalks by solution soaking, and the resulting composite was oxidatively stabilized at 400 ℃ for 2 h in air or heat-treated under nitrogen in the same conditions to make an infusible pitch. The infusible pitch was shattered, mixed with KOH and activated at 800 ℃ for 0.5 to 2 h to prepare activated carbons, which were characterized by iodine adsorption. It was found that the time for the oxidative stabilization was significantly shortened by loading pitch onto the corn stalks. When the oxidative stabilization was performed at 400 ℃ for 2 h in air, the particle size was above 100 mesh, the ratio of alkali to the infusible pitch was 5: 1. After activation at 800 ℃ for 1 h, the activated carbon obtained had the highest iodine adsorption value.

Keywords: Pitch; Corn stalks; Activated carbon; Preparation method

Foundation item: Industrial Brainstorm Project of Shanxi Province (2006031204), the First Middle-aged Top Innovators Fund Project of Shanxi Province.

Corresponding author: ZHANG Sheng-wan, Professor, Email: zswan@sxu.edu.cn.

Author introduction: WANG Yun-long(1977-), male, Master Student, engaged in research of natural gas adsorbent.
E-mail: swwangyunlong@126.com

英文摘要书写须知

- 一. 英文摘要应用符合英文语法的文字语言, 以提供文献内容梗概为目的, 不加评论和补充解释, 简明、确切地论述文献重要内容的短文。
- 二. 英文摘要必须符合“拥有与论文同等量的主要信息”的原则。为此, 英文摘要应重点包括 4 个要素, 即研究目的、方法、结果和结论。在这 4 个要素中, 后 2 个是最重要的。在执行上述原则时, 在有些情况下, 英文摘要可包括研究工作的主要对象和范围, 以及具有情报价值的其他重要的信息。当前学术期刊上英文摘要的主要问题是要素不全, 繁简失当。
- 三. 英文摘要的句型力求简单, 通常应有 10 个左右意义完整、语句顺畅的句子。
- 四. 英文摘要不应有引言中出现的内容, 也不要对论文内容作诠释和评论, 不得简单重复题名中已有的信息; 不用非公知公用的符号和术语, 不用引文, 除非该论文证实或否定了他人已发表的论文, 缩略语、略称、代号, 除了相邻专业的读者也能清楚理解的以外, 在首次出现时必须加以说明; 科技论文写作时应注意的其他事项, 如采用法定计量单位, 正确使用语言文字和标点符号, 也同样适用于英文摘要的编写。

摘自: 中国科协学会学术部(通知)科协学发[2002]054 号
《关于进一步提高期刊学术论文英文摘要写作质量以及在各有关期刊编辑部开展英文摘要达标荐优活动的通知》