

制备工艺对褐煤基颗粒活性炭 PSA 分离 CH₄/N₂ 性能的影响*

刘立恒, 辜 敏, 冯砚艳

(重庆大学 资源及环境科学学院, 复杂煤气层瓦斯抽采国家地方联合工程实验室, 重庆 400030)

摘要: 以褐煤为原料, 可溶淀粉作粘结剂, 采用不同工艺制备 PSA 分离 CH₄/N₂ 用颗粒活性炭, 探讨了制备工艺及粘结剂添加比例、升温速率和活化水用量对样品分离性能的影响。结果表明, 对原料碳化/水洗脱灰、添加碱式碳酸镁可以提高样品的分离性能; 原料碱洗脱灰、预氧化及添加 KOH 不利于 PSA 分离 CH₄/N₂ 用颗粒活性炭的制备; 当碳化温度和活化温度一定时, 制备 PSA 分离 CH₄/N₂ 用 GAC 的最佳粘结剂添加比例、升温速率和活化水用量分别为 0.15~0.2、5°C/min 和 1.9~0.2 mL/min; 优化工艺制备的 GAC 浓缩效果可达 28.2%, 优于商业活性炭和烟煤基活性炭。

关键词: 褐煤; 颗粒活性炭; 制备工艺; 变压吸附; CH₄/N₂

中图分类号: TQ536.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-9731(2011)04-0650-05

1 引言

活性炭是一种具有发达孔隙结构、巨大比表面积和优良吸附性能的含碳物质, 广泛用于化工、制药、食品 and 环境保护等领域^[1]。活性炭按照外观形状可分为粉末活性炭 (powdered activated carbon) 和颗粒活性炭 (granular activated carbon, GAC) 两大类。但由于粉末活性炭容易出现粉尘污染、堵塞设备等问题, 因此, GAC 就成为工业应用上的首选炭质吸附剂, 而国内外学者也对 GAC 的制备及应用进行了广泛的研究。

制备 GAC 的原料非常广泛, 各种类型的碳质材料

均可用于 GAC 的制备, 主要有: 煤炭、石油焦、果壳、高分子有机物等^[2-5]。煤炭由于来源广泛, 价格低廉, 制备工艺相对简单, 而成为 GAC 制备最主要的原料, 本研究将以褐煤为原料进行 GAC 的制备。煤基活性炭的制备方法主要有物理活化法、化学活化法和物理化学复合活化法^[6-8], 常用的活化剂有 KOH、NaOH、H₃PO₄、CO₂、水蒸气等^[9]。虽然用于制备 GAC 的粘结剂有很多, 但作者在前期实验中, 发现可溶淀粉制备出的 GAC 对 CH₄/N₂ 的分离效果好于煤焦油、PAM 等粘结剂制备出的 GAC, 在本研究中采用可溶淀粉作粘结剂。

随着对活性炭应用研究的不断深入, 除了上述传统领域外, 近年来活性炭已广泛用于双层电容器的制备^[10]、气体燃料的吸附存储以及分离^[4, 11, 12]等领域。本研究将探讨颗粒活性炭吸附分离 CH₄/N₂ (煤层气主要成分) 的性能, 而活性炭实现 CH₄/N₂ 吸附分离主要是通过微孔实现的。综上所述, 本研究以褐煤为原料, 可溶淀粉为粘结剂采用不同工艺制备颗粒活性炭, 探讨制备工艺及工艺参数对颗粒活性炭 PSA 分离 CH₄/N₂ 效果及微孔形成的影响, 以期寻找出 PSA 分离 CH₄/N₂ 用颗粒活性炭的最佳制备工艺。

2 实验

2.1 实验原料及试剂

褐煤(云南寻甸, 其工业分析及元素分析见表 1); 水溶淀粉(四川成都, AR); KOH(重庆, AR); 碱式碳酸镁(上海, AR)。

表 1 褐煤工业分析及元素分析

Table 1 Proximate analysis and elemental analysis of lignite

样品	工业分析(%, 质量分数)				元素分析(%, 质量分数)			
	Mad	Aad	Vad	Fad	N	C	S	H
褐煤	21.37	7.81	36.09	34.72	2.492	60.67	1.661	5.471

2.2 样品制备

活性炭样品制备的工艺见图 1, 其中预处理和助剂为选择性工艺。

2.3 样品 PSA 分离 CH₄/N₂ 性能测试

样品分离 CH₄/N₂ 的性能在实验室自主研发的单柱 PSA 实验装置上进行测试。PSA 过程分为 5 个步骤: (1) 充压; (2) 吸附; (3) 并流减压; (4) 逆向减压; (5)

真空脱附。充压至吸附压力约 0.8 MPa, 吸附时间为 30s, 吸附并流减压至 50 kPa, 逆向减压至 20 kPa, 真空罐逆向抽真空至 -100 kPa 脱附。实验过程中, 在并流减压及真空脱附阶段均实现了 CH₄/N₂ 的分离, 本研究以真空脱附阶段分离效果作为考察指标。

按照抽采的低浓度煤层气 CH₄ 含量配制的 CH₄/N₂ 混合气体, 其 CH₄ 浓度在 30%~35% (体积分数,

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50774104); 教育部重点资助项目(107090)

收到初稿日期: 2010-07-15 收到修改稿日期: 2010-10-20 通讯作者: 辜 敏 http://www.cnki.net
作者简介: 刘立恒 (1980-), 男, 河北滦县人, 在读博士, 师承辜敏教授, 从事煤层气综合利用及功能材料研究。

以 C_V 表示)之间,分离效果以真空脱附气体 CH₄ 浓度与原料气中 CH₄ 浓度的差值(ΔC_V)表示。原料气及真空脱附气体用 SP3400 气相色谱分析仪进行测试。

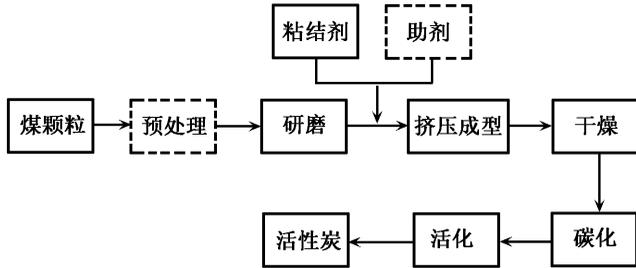


图1 颗粒活性炭制备工艺

Fig 1 The preparation process of granular activated carbon

2.4 活性炭孔结构表征

活性炭的比表面积和孔结构参数的表征根据美国 Micromeritics ASAP 2020M 全自动比表面积及微孔分析仪测定相对压力在 $10^{-6} \sim 1$ 下的低温 N₂ 吸附等温线得到。

3 结果与讨论

3.1 预处理对样品 PSA 分离 CH₄/N₂ 性能的影响

活性炭原料的预处理包括脱灰^[13]和预氧化^[14]。活性炭生产原料均含有一定量的杂质,如 Si、Al、Ca、Mg 等元素,这些成分在活性炭制备过程中有极敏感的阻止微孔形成的作用。通过对原料脱灰预处理及活化前对原材料进行适当的氧化处理,可以提高活性炭的吸附性能^[15]。

图2为原料预处理方式对活性炭 PSA 分离 CH₄/N₂ 性能的影响。

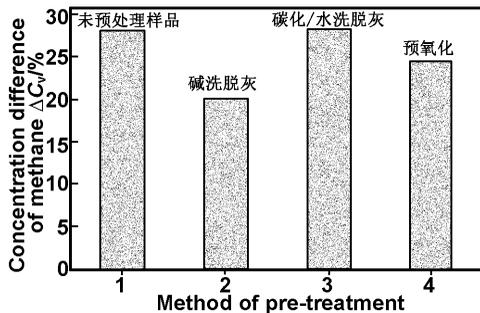


图2 原料预处理方式对活性炭 PSA 分离 CH₄/N₂ 性能的影响

Fig 2 Effect of pre-treatment method on separation of CH₄/N₂ by PSA

由图2可知,预碳化/水洗脱灰样品的 CH₄/N₂ 吸附分离性能略优于未做预处理样品;碱洗脱灰和预氧化样品的分离效果低于未做预处理样品,这与上述文献中所述存在差异,其原因可能在于:(1)碱洗不仅去除了原料煤中阻止活性炭微孔形成的杂质,也去除了褐煤中含量较大的腐植酸,使得原料形成了较大的孔隙,在经过后续活化处理后,使得造成活性炭的微孔减少,形成过多的中孔或大孔,而中孔或大孔对 CH₄/N₂

的分离几乎没有作用;(2)预氧化不但将煤的大分子侧链和官能团氧化成为含氧基团并提前脱落,还使煤分子的芳香核部分破坏^[16],因此预氧化煤粉与未处理的煤粉在表面官能团上存在显著差异,那么由这两种煤粉获得的活性炭的官能团也会存在较大的差异,正是活性炭表面官能团的差异造成了其分离效果的差异,这也从侧面说明适量的含氧基团和芳香环的存在有利于 CH₄/N₂ 的分离;(3)碳化/水洗脱灰虽然使得原料的孔隙增大,但在碳化过程中,煤的微晶结构有很大改变,炭化产物微晶的层间距降低,微晶层片平均尺寸增大,石墨化程度增加,使其空隙有序度增加,最终值得的活性炭样品的孔径更集中,有利于 CH₄/N₂ 的分离。虽然碳化/水洗预处理有利于 CH₄/N₂ 的分离,与未预处理原料得到的样品相比,其分离效果提升不大,且在成本因素上也不具备优势,综上所述,预处理不利于褐煤基 PSA 分离 CH₄/N₂ 颗粒活性炭的制备。

3.2 助剂对样品 PSA 分离 CH₄/N₂ 性能的影响

在制备 GAC 过程中,除了加入粘结剂与原料进行混合以外,适当地加入某些助剂对 GAC 的性能也有较大影响。助剂根据用途不同可分为交联剂和致孔剂^[17],选用的助剂为致孔剂。

本研究选用的致孔剂为碱式碳酸镁和 KOH,其对活性炭 PSA 分离 CH₄/N₂ 性能的影响见图3。

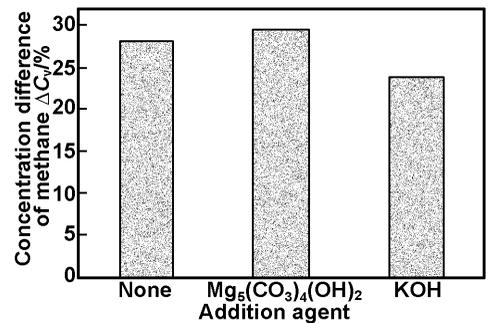


图3 助剂对活性炭 PSA 分离 CH₄/N₂ 性能的影响
Fig 3 Effect of addition agent on separation of CH₄/N₂ by PSA

从图3可以看出,不同致孔剂的加入,对 GAC 分离 CH₄/N₂ 性能的影响也是有区别的,碱式碳酸镁的加入提高了 GAC 的分离效果,而 KOH 的加入则降低了样品的分离效果,这是由于致孔剂的致孔机理不同造成的:(1)碱式碳酸镁通过自身的热解产生小分子的气体物质,使 GAC 形成较小的孔径,提高 GAC 的微孔比例;而且通过碱式碳酸镁的 TG 曲线^[18]和可溶淀粉的 TG 曲线(图4)可知,可溶淀粉的失重主要集中在 400℃ 以前,而碱式碳酸镁的失重主要是从 400℃ 开始,那么碱式碳酸镁和可溶淀粉在 GAC 制备升温过程中,形成一个连续的失重过程,能够在整个升温过程不断造孔;而且两者的失重产物基本相同,均为 H₂O 和 CO₂,这就使得由此制得的 GAC 能够形成均一孔径的微孔,从而提高样品分离 CH₄/N₂ 的能力;但由于碱式碳酸镁的最终热解产物 MgO,会堵塞部分微孔,从而

导致分离效果提高不大;(2) KOH 的加入和后续的水蒸气物理活化形成物理化学复合活化,复合活化过程通过预活化、C/K 活化和 KOH 耦合水蒸气活化^[19]能够显著扩大 GAC 的孔隙,因此,由其制备的 GAC 的分离效果低于不加助剂的样品。

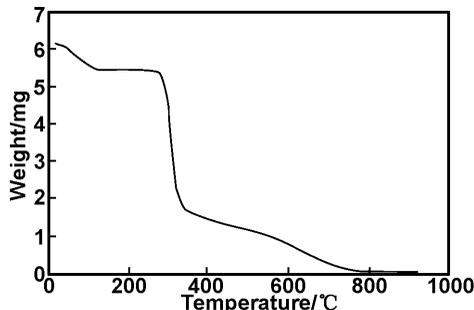


图 4 10°C/min 升温速率下的可溶淀粉的 TG 曲线

Fig 4 TG curve of tragantine thermal decomposition at the heating rate about 10°C/min

3.3 工艺参数对样品 PSA 分离 CH₄/N₂ 性能的影响

由上述实验可知,原料预处理和助剂的加入对可溶淀粉作粘结剂制备的褐煤基 GAC 分离 CH₄/N₂ 作用并不明显,且碳化/活化工艺制备的 GAC 同样可实现 CH₄/N₂ 较好的分离,接下来将主要探讨粘结剂添加比例、碳化升温速率、活化用水量等工艺参数对样品分离 CH₄/N₂ 性能的影响。

3.3.1 粘结剂添加比例对样品 PSA 分离 CH₄/N₂ 性能的影响

图 5 为粘结剂添加比例对样品 PSA 分离 CH₄/N₂ 性能的影响。

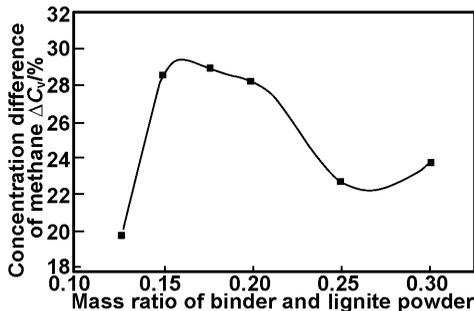


图 5 粘结剂用量对浓缩 CH₄/N₂ 中 CH₄ 效果的影响

Fig 5 Effect of binder dosage on concentrating CH₄ from CH₄/N₂

由图 5 可知,粘结剂添加比例对样品 PSA 分离 CH₄/N₂ 性能的影响较大,随着粘结剂添加比例的增大,样品分离效果升高,粘结剂添加比例继续增大,样品分离效果呈下降趋势,粘结剂添加比例在 0.15~0.2 范围的样品的分离效果最好。这是因为可溶淀粉在升温过程中热解释放出 H₂O、CO₂ 等小分子气体,使煤粉颗粒间形成微孔,热解残炭则分散煤粉颗粒的表面堵塞粉煤颗粒表面形成的孔隙,当可溶淀粉用量较低时,可溶淀粉热解形成的微孔较少,加之热解残炭堵塞部分微孔,使得此时获得的 GAC 微孔不发达,从而分离

效果较差;随着粘结剂添加比例的增大,可溶淀粉热解形成的微孔增多,但由于可溶淀粉热解残炭量极低(图 4),热解残炭堵塞微孔的量不大,因此总体上较高粘结剂添加比例得到的 GAC 微孔会高于低添加比例的 GAC,使其分离效果增加;但随着粘结剂添加比例的进一步增大,可溶淀粉热解释放出更多的气体,使煤粉颗粒间的孔隙增大,形成中孔或大孔,残炭量增加,其堵塞的微孔数量也会增加,从而使样品的孔径增大,微孔减少,造成分离效果降低。

3.3.2 碳化升温速率对样品 PSA 分离 CH₄/N₂ 性能的影响

制备 GAC 适宜的升温速率为 5~10°C/min,本研究分别采用 2、5 和 10°C/min 的升温速率,探讨升温速率对样品分离效果的影响,结果见图 6。由图 6 可知,以 5°C/min 的升温速率制备出的样品分离效果最好,10°C/min 样品分离效果次之,2°C/min 样品分离效果最差。造成这种结果的原因在于:以不同的升温速率进行升温,达到活化温度所需要的时间不同,时间长,碳化程度更高,结构更为有序;有序结构的活化反应与更为无序结构相比其反应会更缓和些^[20],所以 2°C/min 升温样品的活化程度更低,使其微孔相对不发达,但是活化程度的加深会加大活化的扩孔行为,反而不利于微孔的形成,故 10°C/min 升温速率样品的分离效果低于 5°C/min 升温速率样品。

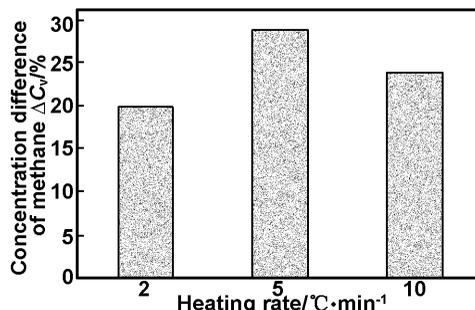


图 6 升温速率对浓缩 CH₄/N₂ 中 CH₄ 效果的影响
Fig 6 Effect of heating rate on concentrating CH₄ from CH₄/N₂

3.3.3 活化用水量对样品 PSA 分离 CH₄/N₂ 性能的影响

活化水用量对样品 PSA 分离 CH₄/N₂ 性能的影响见图 7。图 7 表明,随着活化水用量的升高,样品分离效果呈升高趋势;高于 1.96mL/min 后,分离效果开始降低;但当活化水用量为 2.5mL/min 时,浓缩效果又有明显的升高。考虑成本因素的影响,建议活化水用量为 1.9~2.0mL/min。

在活化初期,随着活化水蒸气的通入,碳化料孔隙内的无序碳、水溶性淀粉分解残留物被清除,打开了闭塞的孔隙,同时基本微晶的石墨层中一部分碳被去除,产生新的微孔^[21,22],微孔孔容提高,样品浓缩效果较好;但当活化反应进一步加深后,碳烧失严重,水蒸气的侵蚀将不断地扩大原有的孔隙,微孔壁的过度烧失

会使得微孔数量减少^[21-23],导致样品浓缩效果下降。

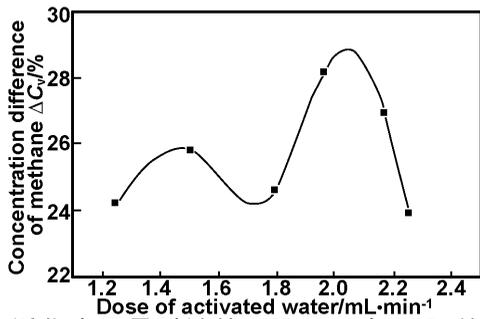


图7 活化水用量对浓缩 CH₄/N₂ 中 CH₄ 效果的影响

Fig 7 Effect of activated water dose on concentrating CH₄ from CH₄/N₂

3.4 优化工艺制备的样品的孔结构分析

样品 GAC-1 的低温 N₂ 吸附等温线如图 8(a) 所示。根据其低温下 N₂ 吸附等温线,采用 BET、DFT 等模型得到 3 种活性炭样品的结构参数(表 2)和孔径分布(图 8(b))。

图 8(b)和表 2 可知:(1) 样品 GAC-1 的微孔和中孔较为发达,且中孔孔容稍高于微孔孔容,说明样品 GAC-1 以中孔为主;(2) GAC-1 的浓缩效果为 28.2%,其浓缩效果明显优于商业活性炭的 10%~15%^[24] 及

烟煤基活性炭的 15%~20%^[21],原因在于样品 GAC-1 的微孔较为发达。

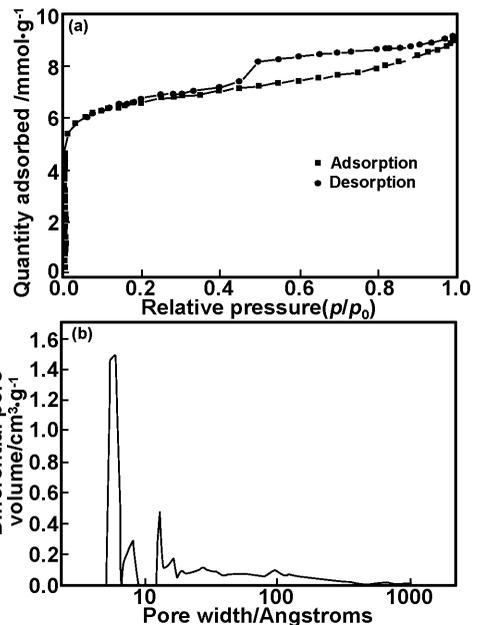


图8 活性炭样品的低温 N₂ 吸附脱附等温线及对应的 DFT 微分孔容曲线孔径分布

Fig 8 Adsorption and desorption isotherms of nitrogen on active carbon sample and its pore size distribution by DFT

表 2 样品活性炭的性质

Table 2 Properties of the activated carbons

样品	S _{BET} (m ² /g)	V _{total} (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	V _{meso} /V _{total} (%)	平均孔径 (nm)	浓缩效果 (%)
GAC-1	504.6	0.3128	0.1510	0.1618	51.73	4.5611	28.2

4 结论

原料预处理方式不同,对颗粒活性炭 PSA 分离 CH₄/N₂ 效果的影响也不同,预碳化/水洗可以提高原料结构的有序度,从而在一定程度上提高 GAC 的分离效果;而碱洗和预氧化,分别由于增大原料空隙和改变原料官能团,而降低了 GAC 的分离效果。致孔剂碱式碳酸镁和 KOH,因为造孔及机理不同而对颗粒活性炭 PSA 分离 CH₄/N₂ 效果的影响也不同,碱式碳酸镁和粘结剂可溶淀粉能够在较大温度范围内释放出造孔气体,有利于 GAC 微孔形成,但由于碱式碳酸镁热解产物 MgO 会堵塞部分微孔,从而使加入碱式碳酸镁的 GAC 能小幅提高分离效果;KOH 的加入和水蒸气组成物理化学活化,使 GAC 的孔径变宽,而使分离效果降低。粘结剂添加比例不同,会使 GAC 样品的微孔孔容不同,造成样品的分离效果不同,少量粘结剂会使 GAC 微孔孔容小,粘结剂添加比例增大会增加样品微孔孔容,而添加比例过大,则会使 GAC 中孔或大孔比例增加,最佳的粘结剂添加比例为 0.15~0.2。升温速率不同,对样品碳化程度及结构有序的影响不同,从影响样品的活化反应程度,最终使样品的孔结构也产生差异,造成分离效果的差异,有利于 GAC 微孔形成的

升温速率为 5°C/min。活化水用量的不同也会引起样品的活化反应程度的不同,从而使样品微孔也存在差异,而影响样品的分离效果,适宜的活化水用量为 1.9~2.0 mL/min。优化工艺制备的 GAC 的分离效果优于商业活性炭及烟煤基活性炭。

参考文献:

- [1] 牟大庆. [J]. 林产化学与工业, 2009, 29(5): 115-118.
- [2] Chattopadhyaya G, Macdonald D G, Bakhshi N N, et al. [J]. Fuel Processing Technology, 2006, 87: 997-1006.
- [3] 孙晓峰,王新宇,赖延清,等. [J]. 中南大学学报(自然科学版), 2010, 41(1): 50-54.
- [4] Prauchner M J, Reinoso F R. [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 109: 581-584.
- [5] Kubota M, Hata A, Matsuda A. [J]. Carbon, 2009, 47(12): 2805-2811.
- [6] Li Jing, Li Jie, Lai Yanqing, et al. [J]. Journal of Central South University of Technology, 2006, 13(4): 360-366.
- [7] Lillo-Rodenas M A, Cazorla-Amoros D, Linares-Solano A. [J]. Carbon, 2003, 41(2): 267-275.
- [8] 谷丽琴. [J]. 煤炭科学技术, 2008, 36(7): 107-109.
- [9] 杨坤彬,彭金辉,夏洪应,等. [J]. 碳素技术, 2010, 29(1): 20-23.

- [10] Hu Chichang, Wang Chenching, Wu Fengchin, et al. [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52: 2498-2505.
- [11] 辜 敏, 鲜学福. [J]. *重庆大学学报(自然科学版)*, 2007, 30(4): 29-33.
- [12] 韩 磊, 杨 儒, 刘国强, 等. [J]. *无机化学学报*, 2009, 25(12): 2097-2104.
- [13] 姚伯元, 黄广民, 奚智峰, 等. [J]. *化工学报*, 2006, 57(6): 1458-1463.
- [14] 汪友森, 张文峰, 曹高萍, 等. [J]. *石油学报(石油加工)*, 2007, 23(4): 100-105.
- [15] 孙 康, 蒋剑春. [J]. *林产化学与工业*, 2009, 29(6): 98-104.
- [16] 赵丽媛, 吕剑明, 李庆利, 等. [J]. *科学技术与工程*, 2008, 8(11): 2914-2919.
- [17] 闫新龙, 刘欣梅, 乔 柯, 等. [J]. *化工进展*, 2008, 27(12): 1868-1872(1881).
- [18] 王春迎, 杜志明, 丛晓民, 等. [J]. *应用化工*, 2008, 37(6): 657-660.
- [19] 王秀芳, 田 勇, 张会平. [J]. *化工学报*, 2009, 60(3): 733-737.
- [20] 吴明铂, 郑经堂, 王茂章, 等. [J]. *碳素技术*, 1998, (2): 18-21.
- [21] 辜 敏, 刘克万, 鲜学福, 等. [J]. *功能材料*, 2010, 41(2): 204-207.
- [22] 李永锋, 凌 军, 刘燕珍, 等. [J]. *热带作物学报*, 2008, 29(3): 396-402.
- [23] Liu Laishuan, Liu Zhenyu, Yang Jianli, et al. [J]. *Carbon*, 2007, 45(14): 2836-2842.
- [24] 杨 雄, 刘应书, 李永玲, 等. [J]. *煤炭学报*, 2010, 35(6): 987-991.

The effect of preparation process on separation CH₄/N₂ using granular activated carbons from lignite by PSA

LIU Li-heng, GU Min, FENG Yan-yan

(State and Local Joint Engineering Laboratory of Methane Drainage in Complex Coal Gas Seam, College of Resources and Environmental Science, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: The granular activated carbons (GACs) from lignite used to separate CH₄/N₂ were prepatated by diferevt processes while tragantine was used as binder. The effects of processes, binder ratio, heating rate and activated water dose on CH₄/N₂ separation capabilities and pore structure of GACs were investigated. The resuo-lts showed that pre-treatment method of carbonization/washing and addition agent of Mg₂CO₃(OH)₂ could improve the CH₄/N₂ separation capabilities of samples while caustic wash and pre-oxygenation of raw material and KOH added in lignites were reduced the CH₄/N₂ separation capabilities of samples. When the carbonization temperature and activation temperature were invariable, the optimal mass ratio of binder, heating rate and activated water dose were 0.15-0.2, 5°C/min and 1.9-0.2mL/min. The concentration of methane by GAC prepared by optimized process was 28.2%, and it got the advantage over commercial activated carbon and activated carbon from bituminouscoal.

Key words: lignite; granular activated carbons; preparation processes; pressure swing adsorption; CH₄/N₂

(上接第 649 页)

Preparation and photocatalytic activity of Mo-N codoped TiO₂

ZHANG Hua-rong^{1,2}, TAN Ke-qi², ZHENG Hai-wu^{1,2}

(1. Institute of Microsystemic Physics, Henan University, Kaifeng 475004, China;

2. School of Physics & Electronics, Henan University, Kaifeng 475004, China)

Abstract: A series of Mo-N codoped TiO₂ photocatalysts with different Mo doping level were prepared by a simple sol-gel method and investigated by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), ultra-violet-visible diffuse reflectance spectra (UV-Vis DRSs) and photoluminescence spectra (PL), respectively. The photocatalytic activities of the catalysts were evaluated by degrading methylene blue (MB). It is found that the visible-light absorption performance of TiO₂ was obviously improved after the dopings. The photocatalytic activities of the codoped samples were enhanced as compared to the pure TiO₂. However, due to the photo-generated charge carriers recombination induced by Mo doping, the photocatalytic activities of the samples were gradually depressed with the increase of Mo doping level.

Key words: titanium dioxide; codoping; optical absorption; photocatalytic activity