

文章编号:1000-1964(2003)06-0713-04

窄分布微孔活性炭的制备

张双全, 唐志红, 朱文魁

(中国矿业大学 化工学院, 江苏 徐州 221008)

摘要: 研究了一种制备窄分布微孔活性炭的新工艺, 该工艺采用氧化性复合添加剂处理原料, 添加剂的添加量为煤量的 7%~10%。将添加剂与煤粉和焦油混合挤成条, 然后按常规工艺炭化和活化, 制成的活性炭微孔发达, 微孔孔容达到 0.44~0.64 mL/g 以上, 孔径分布集中, 80%~90% 的孔隙半径在 0.4~0.8 nm 范围内。随着烧失率的提高, 微孔孔容增加, 且主要是在 0.4~0.8 nm 范围内。在添加剂作用下, T 煤更适合于制备微孔活性炭。在复合添加剂的 3 种组分中, 硝酸钾有利于微孔的比例增大。原料的灰分对添加剂作用的发挥有负面影响, 不利于孔隙的发展。

关键词: 活性炭; 变压吸附; 添加剂; 孔径分布

中图分类号: TQ 424.1⁺¹ **文献标识码:** A

变压吸附气体分离技术作为新的化工操作单元, 正在迅速发展成为一门独立的学科, 称为“吸附分离工程”^[1]。随着该技术的不断发展, 已经由一开始的从合成氨弛放气中回收氢气, 逐步拓展到从含一氧化碳混合气中提纯一氧化碳、合成氨变换气脱碳、天然气净化、空气分离制氮制氧、煤矿瓦斯回收甲烷、从富含乙烯的混合气中回收乙烯、从二氧化碳混合气中提纯二氧化碳等方面。在石油、化工、冶金、电子、国防、轻工、农业、医药、食品及环境保护等领域得到了越来越广泛的应用。在煤炭生产领域, 变压吸附技术有望用于煤层气的提纯浓缩和抽放气中温室气体——甲烷的分离。实践已经证明, PSA 是一种有效的、低成本的气体分离和提纯方法^[2, 3]。碳质吸附剂是变压吸附工艺的关键之一, 没有好的孔径合适的变压吸附炭, 变压吸附的效率就不高。通常, 变压吸附用炭分为制氮用的炭分子

筛和分离一般气体的变压吸附炭。我国无论是在炭分子筛还是一般的变压吸附炭与国外的差距非常大。造成我国变压吸附炭质量不高的主要原因是炭的孔径分布控制工艺没有突破, 炭的孔径分布不合理。本实验拟在多年研究成果^[4~6]的基础上, 提出一项新的工艺方法, 以实现活性炭微孔的调控, 满足变压吸附工艺对碳质吸附剂的孔径分布要求。本文着重阐述用该方法制备的活性炭的吸附性能和孔隙结构。

1 实验

1.1 添加剂、原料煤的制备

实验采用的添加剂主要成分是硝酸铵、硝酸钾和助添加剂, 分别用符号 N, K, P 表示, 原料煤 J 和 T 分别是焦作无烟煤和太西无烟煤, 煤质分析结果见表 1。

表 1 原料煤的分析

Table 1 Analysis of the coal samples

w_B/%

无烟煤	M _{ad}	A _{ad}	V _{daf}	C _{daf}	H _{daf}	N _{daf}	S _{daf}	O _{daf}
J	1.54	6.83	8.52	93.23	3.52	0.21	0.32	2.70
T	2.02	3.96	8.21	92.85	3.67	0.33	0.46	2.69

1.2 活性炭的制备

活性炭的制备方法和有关指标的测试方法见文献^[6]。

1.3 吸附等温线的测定和有关参数的计算

测定活性炭吸附等温线所用仪器是美国 Coulter 公司制造的 Omnisorp 360CX 型吸附仪。测

收稿日期: 2003-04-22

作者简介: 张双全(1963-), 男, 山西省夏县人, 中国矿业大学副教授, 工学博士, 从事碳质吸附剂技术方面的研究。

定条件:在 280℃,8 Pa 下脱气 10 h,以高纯氮为吸附质,在液氮温度和真空度为 1.33 MPa 下进行吸附等温线的测定。比表面积采用 BET 方程计算,孔结构参数采用 H-K 法计算。

2 活性炭的吸附等温线

2.1 J 煤制备活性炭的典型吸附等温线

图 1 是 J 煤经复合添加剂处理(100 g 的 J 煤中分别添加 K,N,P 各 3 g)制备的部分活性炭的吸附等温线。该等温线是典型的 I 型等温线,反映了活性炭是微孔型吸附剂。从图 1 中可以看出,烧失率不同时,活性炭在相同条件下的吸附量有较大的差异,显然,烧失率越大,吸附量越大。

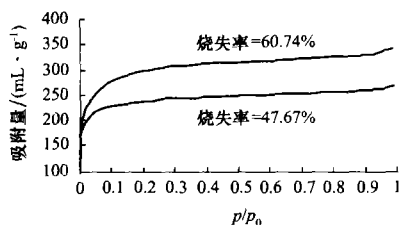


图 1 J 煤活性炭样品的吸附等温线
Fig. 1 The isotherms of the samples from coal J

2.2 T 煤制备活性炭的吸附等温线

图 2 是 T 煤经复合添加剂处理(100 g 的 T 煤中添加 K,N,P 分别为 1,3,3 g)制备部分活性炭的吸附等温线。该等温线也是典型的 I 型等温线。

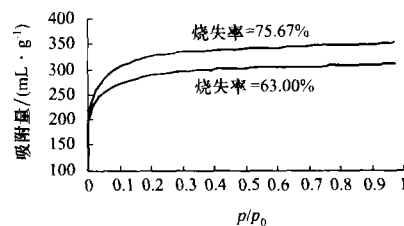


图 2 T 煤活性炭样品的吸附等温线
Fig. 2 The isotherms of the samples from coal T

3 活性炭的吸附性能和孔径分布

3.1 无烟煤 T 活性炭的吸附性能和孔隙结构参数

无烟煤 T 活性炭的碘吸附值、比表面积和孔隙结构参数见表 2。从表中的数据可以看出,采用添加剂处理后活性炭的孔隙以微孔为主,有少量中孔。随着烧失率的增大,微孔增加,当采用 KNP 添加剂时中孔几乎没有变化,采用 NP 添加剂时,中孔呈微弱增加的趋势。

表 2 T 煤活性炭孔隙结构参数

Table 2 Pore structure parameters of the activated carbon from coal T

样品号	添加剂*	烧失率/%	$I_2/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)		平均半径/nm	$S_{\text{BET}}/$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
				微孔	中孔		
01	$\text{K}_1\text{N}_3\text{P}_3$	52.00	1 056	0.485	0.023	0.721	1 079
02	$\text{K}_1\text{N}_3\text{P}_3$	63.00	1 078	0.535	0.022	0.733	1 080
03	$\text{K}_1\text{N}_3\text{P}_3$	75.67	1 124	0.607	0.024	0.790	1 207
04	N_5P_5	50.17	1 045	0.445	0.019	0.670	983
05	N_5P_5	65.00	1 106	0.524	0.023	0.725	1 106
06	N_5P_5	74.00	1 131	0.634	0.035	0.803	1 236

* 下标数字表示该成分在 100 g 煤中的添加量, g。

3.2 无烟煤 J 活性炭的吸附性能和孔隙结构参数

无烟煤 J 活性炭的碘吸附值、比表面积和孔隙结构参数见表 3。由无烟煤 J 经添加剂处理后制成的活性炭也是以微孔为主,但中孔的容积较 T 煤制成的活性炭有所上升。与表 2 中的数据不同的

是,对于 J 煤用 KNP 添加剂处理所得活性炭的中孔则随烧失率增大而提高,以 T 煤原料时,用 KNP 添加剂处理所得活性炭的中孔随烧失率的增加变化不大。这是煤的性质不同所致。原料的性质是决定活性炭性能的最主要的因素之一。

表 3 J 煤活性炭孔隙结构参数

Table 3 Pore structure parameters of the activated carbon from coal J

样品号	添加剂*	烧失率/%	$I_2/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)		平均半径/nm	$S_{\text{BET}}/$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
				微孔	中孔		
01	$\text{K}_3\text{N}_3\text{P}_3$	47.67	960	0.421	0.041	0.689	886
02	$\text{K}_3\text{N}_3\text{P}_3$	60.74	1 063	0.555	0.055	0.813	1 203
03	$\text{K}_1\text{N}_4\text{P}_4$	57.09	1 042	0.358	0.013	0.593	1 002
04	$\text{K}_1\text{N}_4\text{P}_4$	80.86	937	0.508	0.045	0.746	923

* 下标数字表示该成分在 100 g 煤中的添加量, g。

总的看来,总孔容积随着烧失率的提高而增加,但添加剂的成分比例发生变化后,孔容积的变

化显示出不同的结果。从表 3 中的数据看, K 成分的增加有利于提高孔容积,特别是微孔容积。表 2

中T煤的试验也有类似的结果。

3.3 活性炭的孔径分布

活性炭的使用价值高低,除了与活性炭的比表面积、碘值等指标有关外,活性炭的孔径分布是另一个主要的指标.不同的用途对活性炭孔径分布的要求不同.对于气相吸附,通常要求微孔发达;对于变压吸附用炭不仅要求微孔发达,而且要求孔径分布窄;对于液相吸附,要求活性炭的中孔发达.总之,活性炭的孔径分布是反映活性炭使用价值的最重要的指标之一。

表4 T煤活性炭孔径分布
Table 4 Pore size distribution of the carbons from coal T

样品		孔径分布 /nm					
活性炭	烧失率/%	总孔容	0.4~0.6	0.6~0.8	0.8~1.0	1.0~2.0	> 2.0
TK ₁ N ₃ P ₃	52.00	0.501 2	0.403 1	0.033 9	0.007 8	0.033 6	0.022 8
TK ₁ N ₃ P ₃	63.00	0.556 8	0.420 6	0.056 7	0.009 5	0.048 7	0.021 3
TK ₁ N ₃ P ₃	75.67	0.623 6	0.487 0	0.045 1	0.010 0	0.057 3	0.024 2
TN ₅ P ₅	50.17	0.464 1	0.381 4	0.034 9	0.006 8	0.022 3	0.018 7
TN ₅ P ₅	65.00	0.546 2	0.448 1	0.035 5	0.010 5	0.029 2	0.022 9
TN ₅ P ₅	74.00	0.668 9	0.408 1	0.145 0	0.017 7	0.063 5	0.034 6

注:吸附量的单位:mL/g.

3.3.2 添加剂作用下无烟煤J活性炭的孔径分布

用无烟煤J制备的活性炭的孔径分布数据见表5.

从表5中可以看出,以J煤为原料时,经本添加剂处理所得活性炭孔径分布与T煤类似,也是以微孔为主,0.4~0.6 nm的孔容占绝大多数.随着添加剂量的增加,孔容增加.前两个样品的总孔容与后两个样品相差较大.原因是后两个样品中K添加剂的量少,而P添加剂的量多,而且,后两个

表5 J煤活性炭孔径分布

Table 5 Pore size distribution of the carbons from coal J

样品		孔径分布 /nm					
活性炭	烧失率/%	总孔容	0.4~0.6	0.6~0.8	0.8~1.0	1.0~2.0	> 2.0
AK ₃ N ₃ P ₃	47.67	0.462 4	0.336 7	0.044 9	0.007 1	0.032 2	0.041 5
AK ₃ N ₃ P ₃	60.74	0.609 8	0.410 1	0.070 5	0.016 4	0.057 9	0.054 9
AK ₁ N ₄ P ₄	57.09	0.370 0	0.311 1	0.027 2	0.004 2	0.014 3	0.013 2
AK ₁ N ₄ P ₄	80.86	0.553 2	0.386 6	0.050 5	0.019 0	0.052 0	0.045 1

注:吸附量的单位:mL/g.

4 结论

孔隙是活性炭吸附的场所,孔隙的大小及其分布是决定它使用场合的主要因素.一般煤质活性炭的孔隙分布呈三分散型,即大孔、中孔和微孔均占一定比例,以微孔为主,微孔本身也在较大的范围内分布.采用氧化性复合添加剂处理煤样制出的活性炭主要以微孔为主,而且微孔的分布也特别集中,绝大部分的孔隙半径在0.4~0.8 nm的范围内,因此适合于作气体分离的吸附剂使用,经过处

3.3.1 添加剂作用下无烟煤T活性炭的孔径分布

用无烟煤T制备的活性炭的孔径分布数据见表4.

从表4中可以看出,T煤经添加剂处理后,活性炭以孔径在0.4~0.6 nm的孔隙为主,约占总孔容积的75%~90%,1.0 nm以上的孔容积一般不到10%.说明用本添加剂处理制成的活性炭以微孔为主,特别是孔径在0.4~0.6 nm的孔占绝大多数,孔径分布较为集中.随着烧失率的提高,微孔容积增加.

样品所用煤样经过脱灰处理,灰分仅为1.75%,与灰分起反应的添加剂量少,与煤反应的添加剂的量显得过剩,造成活化反应的速度过快,使得活化反应主要发生在物料的外表面,孔隙内部的活化反应反而不足,造成孔隙容积偏低.由此可见,添加剂中P的比例要适中,添加剂的量也要适当.与表4中的数据比较可以发现,采用J煤为原料时,活性炭的孔隙不如T煤的活性炭发达,但中孔较多,这是由煤质差异造成的.

理也可用于变压吸附装置.主要结论如下:

- 1) 采用氧化性复合添加剂处理煤样制出的活性炭主要以微孔为主,而且微孔的分布特别集中,绝大部分的孔隙半径在0.4~0.8 nm的范围内;
- 2) 随着烧失率的提高,微孔孔容增加,且主要是在0.4~0.8 nm范围内;
- 3) 在本添加剂作用下,T煤更适合于制备微孔活性炭;
- 4) 添加剂K有利于微孔的发育.

参考文献:

- [1] 冯孝庭. 吸附分离技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [2] Ralph T Y. Gas separation by adsorption process [M]. New York: Butterworth Publisher, 1987.
- [3] 沈 浚, 朱世勇, 冯孝庭. 合成氨[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [4] 张双全, 钱中秋, 王祖谟. 催化-氧化理论在活性炭制备中的应用[J]. 中国矿业大学学报, 2000, 29(2): 178-181.
- [5] 张双全, 乐 政, 王祖谟. NP 型添加剂在制造活性炭中的作用机理[J]. 燃料化学学报, 1999, 27(5): 389-394.
- [6] 张双全, 王祖谟. 氧化性复合添加剂作用下用无烟煤制备活性炭[J]. 燃料化学学报, 1998, 26(5): 431-435.

Preparation of Coal-Based Activated Carbon with Narrow Pore Size Distribution

ZHANG Shuang-quan, TANG Zhi-hong, ZHU Wen-kui

(School of Chemical Engineering and Technology, CUMT, Xuzhou, Jiangsu 221008, China)

Abstract: A new process for preparing activated carbons, in which a composite additive was used, was developed. The amount of additive is in the range of 7%—10% of the coal. The additive and coal powder were mixed with tar to form a paste which was extruded into round strip. The traditional process was used for carbonization and activation of the strip. The resulting carbons are microporous and the micropore volume is up to 0.44—0.64 mL/g. The pore size distribution is narrow and the pores within 0.4—0.8 nm account for 80%—90% of the total. Coal T is more suitable than coal J for preparation of microporous activated carbon in the presence of the additive. KNO_3 in the composite additive is favorable to the development of micropore. The ash in the coal samples affects negatively the performance of the additive.

Key words: activated carbon; pressure swing adsorption (PSA); additive; pore size distribution

(责任编辑 陈其泰)