

煤基磁性活性炭的制备

邢雯雯 周铁桥 张军 李兰廷 解强

中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083

摘要 以大同烟煤为原料, Fe_3O_4 作为添加剂, 催化制备了煤基磁性活性炭(MCAC)。利用氮气吸附等温线表征了 MCAC 的孔隙结构, 并考察了其吸附性能(碘值、亚甲兰值)和磁学性能。结果表明, Fe_3O_4 对 MCAC 孔隙的产生具有催化作用, 有利于活性炭中孔的形成和发育。其中添加 10% Fe_3O_4 的 MCAC 中孔率高达 76.0%。MCAC 与普通活性炭(AC-0)相比, 碘吸附值明显降低, 而亚甲兰吸附值显著提高。添加 7% Fe_3O_4 的 MCAC, 其碘值降低了 25.5%, 亚甲兰值提高了 79.9%。添加适量的 Fe_3O_4 制备的 MCAC 具有较高的比饱和磁化强度和磁导率。 Fe_3O_4 质量分数为 4% 和 10% 时, 所得 MCAC 的比饱和磁化强度分别是 AC-0 的 24.4 倍和 44.5 倍。

关键词 煤基活性炭; 磁性活性炭; 催化制备; 氮吸附; 吸附性能; 磁学性能

分类号 TQ 424.1; TQ 028.9

Preparation of magnetic coal-based activated carbon

XING Wen-wen, ZHOU Tie-qiao, ZHANG Jun, LI Lan-ting, XIE Qiang

School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China

ABSTRACT Magnetic coal-based activated carbons (MCAC) were prepared from Datong bituminous coal in the presence of different amounts of Fe_3O_4 . Their pore structures were characterized by N_2 adsorption isotherm, and their iodine value, methylene blue value and magnetic properties were determined. The results show that Fe_3O_4 in the raw material is of importance to mesopores formation, and the ratio of mesopore volume reaches up to 76.0% when the mass fraction of Fe_3O_4 in the raw material is 10%. The iodine value decreases by 25.5% and the methylene blue value increases by 79.9% for the activated carbon with 7% Fe_3O_4 compared with common activated carbon without additives. A proper amount of Fe_3O_4 in the raw material makes it possible to grant the activated carbon with a higher magnetism and a bigger magnetoconductivity; MCACs derived from the raw materials containing 4% Fe_3O_4 and 7% Fe_3O_4 possess the magnetizations greater than common activated carbon by 24.4 times and 44.5 times, respectively.

KEY WORDS coal-based activated carbon; magnetic activated carbon; catalytic preparation; nitrogen adsorption; adsorption capability; magnetic property

活性炭孔隙发达, 易于再生, 在化工、食品、冶金和环保等领域得到了广泛的应用^[1-3]。但随着其用量的增加, 分离和回收的问题日益显著^[4]。将活性炭赋磁, 采用磁选方法进行分离, 是解决此难题的有效途径。磁性活性炭的研制成为当今活性炭领域里的研究热点之一^[5]。目前磁性活性炭的制备方法主要是采用商品活性炭与磁性物质(或其前体)经粘结^[6]、混合^[7]、吸附^[8]和研磨^[9]等二次加工的工艺制成炭/磁复合材料, 工艺复杂, 处理条件苛刻, 成本高, 难以实现规模化生产^[10]。同时, 活性炭的磁性

能也不稳定, 孔隙易被添加剂填堵, 导致其吸附性能下降^[11-12]。

研究表明^[13], 具有磁性的含铁化合物对活性炭孔隙的产生起到催化的作用, 可促进活性炭孔隙的发育; 煤炭来源丰富, 价格低廉, 是制备活性炭的首选原料^[14-15]。基于此, 本文采用一步法制备煤基磁性活性炭, 在制备活性炭的原料煤中添加 Fe_3O_4 , 使之参与到制备活性炭的整个过程当中; 同时, 铁的化合物残留在活性炭中, 使活性炭同时具备磁性和发达的孔隙结构。实验中考察了磁性添加剂 Fe_3O_4 对

收稿日期: 2007-12-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 0776150)

作者简介: 邢雯雯(1984-), 女, 硕士研究生; 解强(1965-), 男, 教授, 博士, E-mail: dr-xieq@163.com

活性炭结构、吸附性能和磁学性能的影响,初步探索了 Fe₃O₄ 作为添加剂制备煤基磁性活性炭的可行性.

1 实验部分

1.1 原料及主要仪器

原料煤取自大同煤矿集团有限责任公司生产的烟煤,添加剂采用 Fe₃O₄ (分析纯,北京益利精细化学品有限公司),炭化/活化炉为配有 CKW-2200 型温控仪的 SK2-2-10 型管式电阻炉(北京电炉厂).液氮吸附在 NOVA-1200 高速气体吸附仪上进行(美国 QuantaChrom 公司),磁性能在 VSM-7307 型振动样品磁强仪上进行(美国 LakeShore 公司).

1.2 煤基磁性活性炭的制备

将大同烟煤粉碎、磨细到 90% 以上通过 100 目筛,然后按实验需要的比例把煤粉/煤焦油/水(63:28:10)^[15]和 Fe₃O₄ 等添加剂混合均匀,并加入适量的水和少量的十二烷基磺酸钠溶液.经压条、干燥、炭化和活化,制得一系列磁性活性炭样品.实验中氮气流速保持为 80 mL·min⁻¹;升温速度为 10 °C·min⁻¹;炭化温度 600 °C,并恒温 45 min;活化温度为 850 °C,并通蒸馏水(流速为 0.6 mL·min⁻¹,即 0.69 mL·h⁻¹·g⁻¹活化料)恒温活化.

1.3 煤基磁性活性炭的表征

采用低温(77.4 K)氮气吸附法测得活性炭样品的吸附等温线,根据 t 图求得样品微孔的孔径,Barret-Joyner-Halenda (BJH)法求得样品的中孔孔径,BET 法求得其比表面积.

以碘值和亚甲兰吸附值表征活性炭的吸附性能,碘吸附值和亚甲兰吸附值的测定按 GB7702-97 中规定的方法进行.

采用 VSM-7307 型振动样品磁强计来测量样品的磁滞回线(298 K),外加磁场强度范围为 -1~

1 T.

2 结果与讨论

2.1 氮吸附等温线的解析

磁性活性炭的首要功能是具有较好的吸附性能,即拥有发达的孔隙结构.图 1 为在原料煤中不加 Fe₃O₄ 和添加质量分数为 10% 的 Fe₃O₄ (活化 60 min,水蒸气流量为 0.93 mL·h⁻¹·g⁻¹)分别得到的活性炭的氮吸附等温线.

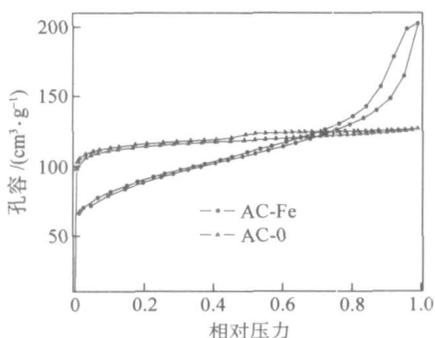


图 1 活性炭的吸附等温线

Fig.1 Isotherm of activated carbons

由图 1 可见,原料中不含 Fe₃O₄ 的活性炭 AC-0 的吸附等温线属 I 型,在相对压力较低的部分等温线呈陡然上升趋势;表明其微孔较丰富,该活性炭是以微孔为主的活性炭.添加 Fe₃O₄ 的活性炭 AC-Fe,其氮吸/脱曲线属于典型的 IV 型等温线,具有明显的滞后圈,是中孔活性炭的特征.在分压较高的区域,其吸附等温线拉升状态尤其明显,且吸脱附曲线显著分离;表明该活性炭中还有少量大孔产生.用 BJH 等方法对这两个等温线进行解析求得活性炭样品孔结构的一些参数,列于表 1.由表 1 可见:活性炭 AC-Fe 在比表面积和微孔孔径明显低于活性炭 AC-0;而在总孔和中孔孔径以及中孔比率和孔径等各方面均较大幅度地高于 AC-0 活性炭.

表 1 活性炭的孔结构特征

Table 1 Pore properties of activated carbons

试样	Fe ₃ O ₄ 质量 分数/%	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔径/(cm ³ ·g ⁻¹)			中孔 比率/%	平均 孔径/nm
			总孔	微孔	中孔		
AC-0	0	340	0.194	0.157	0.037	18.9	2.28
AC-Fe	10	296	0.254	0.061	0.193	76.0	3.83

由上面分析可知,添加剂 Fe₃O₄ 在活性炭的制备过程中起到了扩孔的作用. Fe₃O₄ 的存在,有利于活化剂的进入,使得活性炭微孔壁上的碳原子不断受到活化剂的侵蚀、氧化,从而促进了活性炭中孔结构的产生和发展;同时,中孔也不断受到活化剂的侵

蚀,其结果是产生少量的大孔,最终的结果就是导致活性炭比表面积的相应减少.由此可见,以 Fe₃O₄ 作为添加剂加入到原料煤中可制备煤基中孔活性炭.

2.2 煤基磁性活性炭的吸附性能

一般来说, 活性炭的吸附性能可用碘值和亚甲兰值来进行表征. 活性炭的碘吸附能力(即碘值)能反映其微孔的多少, 而亚甲兰值则显示其中孔的发达程度. 为研究添加剂 Fe_3O_4 对活性炭吸附能力的影响, 对活化时间为 120 min (水蒸气流量为 $0.69 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 活化料) 时制备的不同 Fe_3O_4 含量的活性炭进行了碘和亚甲兰的吸附测定, 结果如图 2 所示.

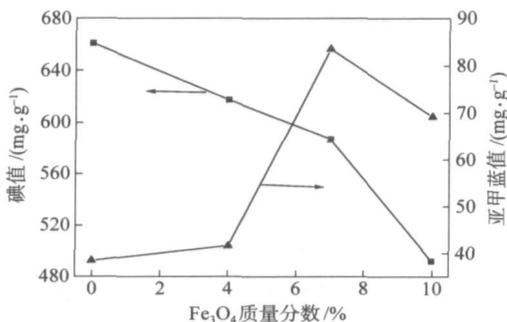


图 2 活性炭的碘值和亚甲兰值

Fig. 2 Iodine values and methylene blue values of activated carbons

由图 2 可以看出, 添加 Fe_3O_4 的活性炭与不加 Fe_3O_4 的活性炭相比, 其碘吸附值均显著降低, 且 Fe_3O_4 的添加量越大碘值越小; 与此相反, 亚甲兰吸附值却都高于不加 Fe_3O_4 活性炭的亚甲兰值. 例如, 添加 7% Fe_3O_4 的活性炭与不加 Fe_3O_4 的活性炭相比, 碘值降低了 25.5%, 而亚甲兰值提高了 79.9%. 出现这种现象的原因是: Fe_3O_4 在活化阶段具有催化作用, 促进了碳和水蒸气之间的氧化反应, 从而进行不断的造孔运动. 在没有孔隙的地方 Fe_3O_4 作为活性点产生孔隙即产生微孔, 在微孔的壁上则是不断将碳原子催化氧化掉, 把微孔扩大为中孔. 这样的结果就是添加 Fe_3O_4 的活性炭的微孔低于不添加 Fe_3O_4 的活性炭的微孔, 而中孔量却多于不添加 Fe_3O_4 的活性炭的中孔量, 故而碘值要小, 亚甲兰值却升高. 这与上面对活性炭吸附等温线的分析结果相吻合.

对于不同 Fe_3O_4 添加量的活性炭, 当 Fe_3O_4 含量较小时, 其活性点较少, 催化能力较小, 产生的微孔和中孔与不添加 Fe_3O_4 时相比, 变化幅度不是太大; 随着 Fe_3O_4 添加量的增加, 能够产生催化作用的活性点增多, 催化效果明显, 使得微孔有较大幅度的减少, 同时中孔的数量相应地不断增加; 但当 Fe_3O_4 添加的量过高时(7% 以上时), 催化活性点过多, 使得大量的中孔被扩大为大孔, 同时 Fe_3O_4 含量过多,

很容易团聚, 催化能力下降, 从而导致中孔数量减少, 即亚甲兰值的回跌. 孔隙结构的这些变化通过图 2 中碘值和亚甲兰值的变化规律得以体现出来.

以上结果表明, 适量的 Fe_3O_4 添加剂可促进活性炭中孔的发育, 提高活性炭的亚甲兰吸附值; 而过高的 Fe_3O_4 添加量(大于 7%), 不仅使活性炭的微孔减少, 而且其中孔的含量也有一定程度的降低, 不利于提高活性炭的吸附性能. 因此采用 Fe_3O_4 添加剂制备中孔活性炭时, Fe_3O_4 的添加量应控制在适当的范围之内.

2.3 煤基磁性活性炭的磁性能

拥有良好的磁性能是磁性活性炭的另一重要功能. 为了考察采用此法制备的活性炭磁性的效果, 根据 VSM, 对活化时间为 60 min (水蒸气流量为 $0.69 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 活化料) 时制备的不同含量 Fe_3O_4 的活性炭进行了磁性能测定, 测得的磁滞回线如图 3 所示, 表 2 是据此得出的磁性能参数.

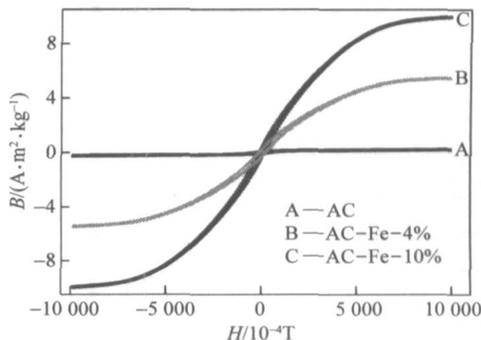


图 3 VSM 测定的活性炭的磁滞回线

Fig. 3 Magnetization curves of magnetic activated carbons obtained by VSM

表 2 煤基磁性活性炭的磁性能参数

Table 2 Magnetic data of magnetic coal-based activated carbons

试样	矫顽力/ ($\text{A} \cdot \text{m}^{-1}$)	比饱和磁化强度/ ($\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)	剩磁/ ($\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)
AC-0	22 929.58	0.22 341	0.050 92
AC-Fe-4%	12 424.76	5.458 00	0.258 28
AC-Fe-10%	9 023.456	9.949 40	0.324 91

由图 3 和表 2 可以看出: 不含 Fe_3O_4 添加剂的活性炭比饱和磁化强度较小, 剩磁极小(原料煤中少许含铁杂质导致些许磁性), 几乎不存在磁滞现象, 说明该活性炭是无磁性的; Fe_3O_4 质量分数为 4% 和 10% 时, 出现了明显的铁磁性, 活性炭的比饱和磁化强度分别为 $5.458 0 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $9.949 4 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, 是 AC-0 活性炭的 24.4 倍和 44.5 倍, 这一现象显然与 Fe_3O_4 粒子在炭化/活化过程中被还原成

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}$ 的核壳型粒子有关. 活性炭中 Fe_3O_4 含量、在炭化/活化过程中尺寸和结晶性的差异以及部分 Fe_3O_4 粒子的团聚长大, 也会导致它们饱和磁化强度存在明显的不同. 同时, 这两种活性炭还有一定的剩磁和矫顽力(分别为 $0.25828 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $12424.76 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 和 $0.32491 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $9023.456 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$), 这可归因于活性炭中磁性 Fe_3O_4 粒子的尺寸较小且在碳基质中的高分散性削减了它们之间的偶极相互作用和交换相互作用. 从图 3 中还可以看出, 添加 Fe_3O_4 的活性炭在相对较低的外磁场强度下就被磁化到饱和状态, 说明其具有较好的磁导率.

由上述分析可以得出这样的结论, 添加 Fe_3O_4 的磁性活性炭具有高的比饱和磁化强度和大的磁导率, 且 Fe_3O_4 的添加量越多, 其比饱和磁化强度值也越大, 所以通过调节添加剂的多少即可有效调控所得活性炭的磁学性质.

2.4 活化条件优化

活性炭制备过程中, 活化条件对活性炭孔结构及吸附性能影响较大. 为了确定较好的活化条件, 对不同含量 Fe_3O_4 活性炭的活化时间及水蒸气流量进行考察. 表 3 与表 4 是各实验条件下制备活性炭的碘值和亚甲蓝值.

表 3 不同活化时间下活性炭的碘值和亚甲蓝值

Table 3 Iodine values and methylene blue values of activated carbons for different activation periods of time

试样	活化时间/ min	烧失 率/%	碘值/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	亚甲蓝值/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
AC-7%-1	60	54.98	228.0	13.80
AC-7%-2	90	70.65	451.1	50.81
AC-7%-3	120	73.90	586.9	83.56

注: 水蒸气流量为 $0.69 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 活化料

表 4 不同水蒸气流量下活性炭的碘值和亚甲蓝值

Table 4 Iodine values and methylene blue values of activated carbons at different vapor fluxes

试样	水蒸气流量/ ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	烧失 率/%	碘值/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	亚甲蓝值/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
AC-4%-1	0.4	55.86	223.8	37.0
AC-4%-2	0.6	66.84	492.7	60.4
AC-4%-3	0.8	67.10	487.2	110.9

注: 活化时间为 90 min; 水蒸气流量换算: $0.4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 即为 $0.47 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 活化料, $0.6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 即为 $0.69 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 活化料, $0.8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 即为 $0.93 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 活化料

由表 3 可以看出, 随着活化时间的增加, 活性炭的烧失率不断增大, 碘值和亚甲蓝值也有明显增加;

表明活化时间的延长可以使活性炭的吸附性能增强, 同时中孔率也不断增大. 由表 4 可以看出, 在水蒸气流量达到 $0.6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $0.8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 活性炭的烧失率和碘值均变化不大, 但亚甲蓝值有明显增加; 表明水蒸气流量达到 $0.8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 在总体吸附性能变化不大的前提下, 可以更有效地增加中孔率. 因此, 磁性活性炭较好的活化条件为活化时间 120 min, 水蒸气流量 $0.8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 但同时也要考虑制备的磁性活性炭的硬度问题.

3 结论

(1) 煤质原料中添加 Fe_3O_4 对活性炭孔隙的产生具有催化的作用, 有利于活性炭中孔的形成和发育, 其中添加 10% Fe_3O_4 的活性炭中孔率达到 76.0%.

(2) 煤基磁性活性炭与普通活性炭 (AC-0) 相比, 碘吸附值明显降低, 而亚甲蓝吸附值显著提高, 其中添加 7% Fe_3O_4 的煤基磁性活性炭, 其碘值降低了 25.5%, 亚甲蓝值提高了 79.9%.

(3) 活性炭中残留的金属氧化物 (Fe_3O_4) 使得活性炭具有磁性, 添加适量 Fe_3O_4 的煤基磁性活性炭具有高的比饱和磁化强度和大的磁导率; 其中 Fe_3O_4 的质量分数为 4% 和 10% 时, 所得煤基磁性活性炭的比饱和磁化强度分别是 AC-0 的 24.4 倍和 44.5 倍.

(4) 制备磁性活性炭较好的活化条件为活化时间 120 min, 水蒸气流量 $0.8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

参 考 文 献

- [1] Chai G L. Proximate analysis of active carbon at home and aboard (next). *Shanghai Chem Ind.* 2006, 31(9): 46 (柴国梁. 国内外活性炭工业分析(下). 上海化工, 2006, 31(9): 46)
- [2] Lin H, Jian X D, Li T X. Electrochemical treatment of dyeing wastewater with activated carbon fiber. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2003, 25(2): 124 (林海, 菅小东, 李天昕. 活性炭纤维电化学处理染料废水. 北京科技大学学报, 2003, 25(2): 124)
- [3] Wang X F, Wang D Z, Liang J, et al. Preparation and application of electrochemical double layer capacitor. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2002, 24(6): 651 (王晓峰, 王大志, 梁吉, 等. 实用型电化学双电层电容器制备. 北京科技大学学报, 2002, 24(6): 651)
- [4] Poul I, Choul Y C. Magnetic micro-carriers for medial application. *Med Biotechnol Appl.* 1999, 2: 343
- [5] Mshermik V K, Suzdalev I P. Preparation and characterization of porous carbon loaded with iron particles: A possible magnetic car-

- rier of medical drugs. *Microporous Mat*, 1997, 10: 225
- [6] Liang W Y, Quan W, Jin Y Q. Research on recycling the active carbon from wastewater by microfiltration. *Environ Prot*, 2000 (3): 44
(梁文艳, 全葳, 金毓荃. 微孔过滤法回收废水中活性炭的研究. 环境保护, 2000(3): 44)
- [7] Ren N, Xia J C, Dong A G, et al. The research advance of preparation process and surface property of coal based activated carbon. *Clean Coal Technol*, 2001, 7(2): 46
(任楠, 夏建超, 董安钢, 等. 煤基活性炭制备工艺及表面性质的研究进展. 洁净煤技术, 2001, 7(2): 46)
- [8] Xie Q, Hu W C, Zhang Y Z, et al. Consideration and proposal for the development of activated carbon industry in our country. *Coal Process Compr Util*, 2001(5): 36
(解强, 胡维淳, 张玉柱, 等. 对我国活性炭工业发展的思考与建议. 煤炭加工与综合利用, 2001(5): 36)
- [9] Liu S X, Sun C L. Research on magnetic coconut activated carbon. *New Carbon Mater*, 2002, 17(1): 45
(刘守新, 孙承林. 磁性椰壳活性炭的合成研究. 新型炭材料, 2002, 17(1): 45)
- [10] Shan G B, Zhang G D, Tian Q, et al. Preparation and characterization of magnetic activated carbon. *Chin J Process Eng*, 2004, 4(2): 141
(单国彬, 张冠东, 田青, 等. 磁性活性炭的制备与表征. 过程工程学报, 2004, 4(2): 141)
- [11] Ma Y Z, Cao H M, Huang G J, et al. Preparation of magnetic targeting and controlled desorbing iron-carbon powder as drug carrier. *J Funct Mater*, 2004, 35(4): 423
(马垠智, 曹宏明, 黄广建, 等. 铁炭复合磁靶向缓释药物载体材料的制备: 制备条件对铁炭复合材料磁性能的影响. 功能材料, 2004, 35(4): 423)
- [12] Zhang Q L, Chen X, Yuan B. Preparation and adsorption characteristic of magnetic powder/activated carbon compounds. *Chem Ind Eng*, 2004, 21(6): 475
(张巧丽, 陈旭, 袁彪. 活性炭磁性氧化铁复合材料制备及吸附性能. 化学工业与工程, 2004, 21(6): 475)
- [13] Liu Z C, Ling L C, Lv C X, et al. Study on mechanism of mesopore formation of pitch-based spherical activated carbon using iron as catalyst. *J Fuel Chem Technol*, 2000, 28(4): 320
(刘植昌, 凌立成, 吕春祥, 等. 铁催化活化制备沥青基球状活性炭中孔形成机理的研究. 燃料化学学报, 2000, 28(4): 320)
- [14] Xie Q. *Study on Control over Carbonization and Preparation of Coal-Based Activated Carbon* [Dissertation]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 1996: 8
(解强. 炭化过程控制及煤基活性炭制备的研究[学位论文]. 徐州: 中国矿业大学, 1996: 8)
- [15] Xie Q, Bian B X. *Principles of Control over Coal Carbonization Its Application in Preparation of Activated Carbon*. Xuzhou: China University of Mining and Technology Press, 2002
(解强, 边炳鑫. 煤的炭化过程控制理论及其在煤基活性炭制备中的应用. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2002)